

UNIVERSITY OF ILLINOIS
CHICAGO
801 SO. MORGAN
CHICAGO, IL. 60607

Nachrichten

Königliche Gesellschaft der Wissenschaften
zu Göttingen

Digitized by the Internet Archive
in 2024

AS

182

G822

1906

PER

Nachrichten

von der

Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften

zu Göttingen.

Mathematisch-physikalische Klasse

aus dem Jahre 1906.

Von der
Akademie der Wissenschaften, Göttingen
genehmigter Nachdruck

KRAUS REPRINT LIMITED

Nendeln/Liechtenstein

1967

Nachrichten

von der

Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften

zu Göttingen

Mathematisch-physisches Museum

aus dem Jahre 1850

Printed in Germany
Lessingdruckerei Wiesbaden

Register

über

die Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften
mathematisch-physikalische Klasse
aus dem Jahre 1906.

F. Åkerblom, Vergleichung der Diagramme aus Upsala und Göttingen von Fernbeben, deren Wellen die Erde umkreist haben. Mit 1 Tafel	S. 121
F. Åkerblom, Seismische Registrierungen in Upsala Oktober 1904 bis Mai 1905	„ 125
G. Angenheister, Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption von Erdbebenwellen, die durch den Gegenpunkt des Herdes gegangen sind. Mit 1 Tafel	„ 110
G. Angenheister, Seismische Registrierungen in Göttingen im Jahre 1905. Mit 1 Tafel	„ 357
Darin eine Mitteilung von Herrn E. Wiechert S. 376–380	
W. Biltz, Ultramikroskopische Beobachtungen. II. Mitteilung: Zur Charakterisierung anorganischer Colloide	„ 141
E. Bose, Calorimetrische Studien.	
I.	„ 278
II.	„ 309
III.	„ 335
A. Coehn, Ueber elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium.	
Erste Mitteilung	„ 100
Zweite Mitteilung	„ 106
Ph. Furtwängler, Eine charakteristische Eigenschaft des Klassenkörpers. Erste Mitteilung	„ 417
F. Heiderich, Die Zahl und die Dimension der Geschmacksknospen der Papilla vallata des Menschen in den verschiedenen Lebensaltern	„ 54

E. Hellinger und O. Toeplitz, Grundlagen für eine Theorie der unendlichen Matrizen	S. 351
E. Hertel, Mitteilungen über die Wirkung von Lichtstrahlen auf lebende Zellen	" 94
P. Hertz, Die Bewegung eines Elektrons unter dem Einfluß einer longitudinal wirkenden Kraft	" 229
D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen.	
Vierte Mitteilung	" 157
Fünfte Mitteilung	" 439
W. Holtz, Physik ohne Apparate: Anziehung und Abstoßung unelektrischer Körper	" 269
W. Holtz, Elektrische Versuche mit einer Tischfläche	" 273
A. Hurwitz, Ueber die imaginären Nullstellen der hypergeometrischen Funktion	" 275
A. von Koenen, Ueber scheinbare und wirkliche Transgressionen	" 481
F. Linke, Numerische Uebersicht der am Samoa-Observatorium im Jahre 1905 registrierten Fern- und Naherdbeben	" 435
F. Linke, Messungen des Ionengehaltes und der Radioaktivität der Luft auf dem Großen Ozean	" 490
F. Linke, Meteorologische Drachenaufstiege in Samoa	" 493
W. Nernst, Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen	" 1
K. Schwarzschild, Ueber das Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre	" 41
J. Thomae, Euler'sche Integrale	" 504
W. Voigt, Fragen der Krystallphysik. II. Ueber die Wirkung eines Magnetfeldes auf das optische Verhalten pleochroitischer Krystalle	" 507
O. Wallach, Untersuchungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium. XV.	" 65
O. Weigel, Ueber das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung	" 525
J. Weingarten, Zur Theorie der Wirbelringe	" 81
E. Wiechert s. Angenheister.	

Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.

Von

W. Nernst.

Mit einer Figur.

Vorgelegt in der Sitzung am 23. Dezember 1905.

Für die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärmeentwicklung bei chemischen Prozessen glaubte bekanntlich Berthelot eine sehr einfache Lösung gefunden zu haben, indem er beide Größen einander gleichsetzte.

Damit hängt aufs Engste die bereits früher aufgestellte sogenannte Thomsonsche Regel zusammen, wonach die von einem galvanischen Elemente gelieferte elektrische Arbeit der Wärmeentwicklung des stromliefernden Prozesses gleich sein sollte¹⁾.

Nachdem man aber zur Bestimmung der chemischen Energie, d. h. der maximalen Arbeit, die von einem chemischen Prozesse geleistet werden kann, zwei Wege aufgefunden hatte, indem man obige Größe einmal aus dem chemischen Gleichgewichte, sodann auch aus der elektromotorischen Kraft reversibler galvanischer Elemente abzuleiten gelernt hatte, da zeigte sich, daß keineswegs jene maximale Arbeit mit der thermochemisch bestimmten Wärmetönung zusammenfällt.

Besonders klar hat dies Helmholtz ausgesprochen, der übrigens bereits vor Berthelot zunächst die Vermutung aufgestellt hatte²⁾, daß die elektromotorische Kraft durch die Wärmetönung gegeben sei (sogen. Regel von Thomson) und der dann später (1882)

1) Vergl. hierzu z. B. Nernst, Theoret. Chemie, vierte Aufl., S. 668 u. 691.

2) Gesetz von der Erhaltung der Kraft. 1847.

die durch die mechanische Wärmetheorie gegebene Beziehung zwischen beiden Größen scharf formuliert hat¹⁾.

Hiernach gilt für die maximale Arbeit A und die Aenderung der gesamten Energie U folgende Beziehung

$$(1) \quad A - U = T \frac{dA}{dT},$$

worin T die absolute Temperatur bedeutet. Nur wenn A unabhängig von der Temperatur wäre, so würde bei allen Temperaturen

$$(2) \quad A = U$$

sein und es würde zugleich auch U von der Temperatur unabhängig sein müssen. Die letztere Forderung würde für die spezifischen Wärmen der an einer Reaktion sich beteiligenden Substanzen gewisse Beziehungen mit sich bringen, die eben in der Regel nicht erfüllt sind.

Zugleich sieht man aber auch, daß eine Berechnung von A aus U nicht möglich ist; denn wenn etwa

$$A = f(T)$$

eine Lösung der Gleichung (1) wäre, so ist

$$A = f(T) + BT,$$

worin B eine beliebige Konstante bedeutet, ebenfalls eine Lösung der Differentialgleichung (1).

Demgemäß finden wir denn auch, daß bei der Behandlung chemischer Prozesse vom Standpunkte der beiden Wärmesätze das in Rede stehende Problem ungelöst bleibt, indem in den betreffenden Gleichungen nicht näher bestimmte Integrationskonstanten auftreten; ohne Hinzufügung neuer Annahmen lediglich mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie läßt sich die Beziehung zwischen A und U nicht gewinnen. Aber eine naheliegende Betrachtung dürfte auf einem einfachen Wege zu einer neuen Hypothese führen und das bisherige Beobachtungsmaterial scheint, wie ich weiter unten ausführlich darlegen möchte, die Zulässigkeit jener Hypothese zu bestätigen. Bevor wir aber dazu übergehen, sei kurz an die wichtigsten Formeln der chemischen Thermodynamik erinnert.

Wir wollen im Folgenden uns zunächst auf gasförmige Systeme beschränken. Wie ich nämlich gezeigt zu haben glaube,

1) Ges. Abhandl. Bd. II, S. 958, (1882).

sind es gerade die chemischen Gleichgewichte in homogener Phase, die für das Wesen der chemischen Prozesse besonders charakteristisch sind ¹⁾).

Denn die Frage, ob z. B. feste Stoffe neben der homogenen Phase koexistieren, ist lediglich eine Frage ihrer Dampfspannung oder Löslichkeit und steht daher mit dem eigentlichen chemischen Prozesse nur in lockerem Zusammenhang. Die Frage ferner, wie sich das Gleichgewicht in zwei koexistierenden homogenen (flüssigen oder gasförmigen) Phasen einstellt, ist durch die Größe der Teilungskoeffizienten der reagierenden Molekülkategorien beantwortet.

Wenn wir also im Folgenden die Aufgabe zu lösen suchen, ob sich chemische Gleichgewichte lediglich aus calorischen Daten berechnen lassen, so können wir uns dabei, wenigstens zunächst, auf Gleichgewichte in homogener Phase beschränken und zwar wählen wir als solche die gasförmige Phase.

Bezeichnen wir also mit

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \dots$$

das Schema einer chemischen Reaktion (z. B. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$), so gilt für die Gleichgewichtskonzentrationen c folgende Beziehung

$$(3) \quad K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}{c_1'^{\nu_1'} \dots},$$

worin K die Konstante des Gesetzes der chemischen Massenwirkung bedeutet. Wir wollen nun im Folgenden der besseren Uebersicht halber die Reaktionsformel stets so schreiben, daß die Reaktionen im Sinne von links nach rechts unter Entwicklung von Wärme verlaufen. Bedeutet Q diese Wärmeentwicklung, so liefert der zweite Wärmesatz in der von van't Hoff benutzten Fassung

$$(4) \quad Q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

(Gleichung der Reaktionsisochore).

Nun lehrt die Erfahrung, daß die Wärmetönung chemischer Prozesse sich mit der Temperatur nicht sehr stark ändert: wir setzen daher

$$(5) \quad Q = Q_0 + T \Sigma \nu \alpha + T^2 \Sigma \nu \beta + \dots$$

worin also Q_0 die Wärmeentwicklung beim absoluten Nullpunkte

1) Vgl. meine Theoret. Chemie, S. 470 u. 489.

der Temperatur bedeutet. Die Werte von $\alpha, \beta \dots$ sind den einzelnen reagierenden Stoffen eigentümliche Coefficienten und zwar ist nach dem ersten Wärmesatz

$$(6) \quad \frac{dQ}{dT} = \Sigma \nu C_v = \Sigma \nu \alpha + 2T \Sigma \nu \beta + \dots,$$

worin C_v die Molekularwärmen bei konstantem Volumen bedeuten.

Die Frage allerdings, ob sich die spezifischen Wärmen vom absoluten Nullpunkte an durch eine nach ganzen Potenzen von T fortschreitende Reihe ausdrücken lassen und ob nicht insbesondere dafür besser späterhin eine andersartige Temperaturfunktion eingesetzt werden wird, scheint mir noch offen zu bleiben. Zur Zeit fehlt es offenbar an hinreichenden Beobachtungsmaterial, sodaß man wohl nicht umhin kann, zunächst die beiden einfachsten Ansätze (5) und (6) zu machen. Uebrigens spielen in Gleichung (5) die spezifischen Wärmen in der Regel immerhin nur die Rolle von Korrekektionsgrößen.

Gleichung (4) und (5) liefern durch Integration die Gleichung

$$(7) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T + \dots + J;$$

darin bedeutet J die schon oben erwähnte, zunächst völlig unbestimmte Integrationskonstante.

Schließlich sei noch an den Fall des Gleichgewichts zwischen Dampf und fester oder flüssiger Phase (Verdampfung oder Sublimation) erinnert; hier gelten analog der Reihe nach die entsprechenden Formeln:

$$(5a) \quad \lambda - RT = \lambda_0 + T(\alpha - \alpha_0) + T^2(\beta - \beta_0) + \dots$$

$$(6a) \quad C_v - c_v = \alpha - \alpha_0 + 2T(\beta - \beta_0) + \dots$$

$$(7a) \quad \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \dots + i.$$

In den vorstehenden Formeln bedeutet also ξ die Gleichgewichtskonzentration, $\lambda - RT$ die wegen der äußeren Arbeit korrigierte Kondensationswärme und λ_0 die Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt; i ist eine jeder Substanz eigentümliche Integrationskonstante. C_v ist wiederum die Molekularwärme des Gases, c_v diejenige der flüssigen oder festen Substanz bei der Temperatur T .

1. Ermittlung der Integrationskonstante für gasförmige Systeme.

Obwohl, wie bereits oben erwähnt, die Größen A und U im Allgemeinen nicht einander gleich sind, so ist es doch sehr auffällig, daß, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, in der Regel der Unterschied beider Größen innerhalb mäßiger Grenzen bleibt. Freilich sind bei diesem Vergleich Gase und verdünnte Lösungen auszuschalten, weil bei diesem bekanntlich Q , nicht aber A von der Konzentration unabhängig ist. Schon lange war mir nun in dieser Hinsicht aufgefallen, daß bei galvanischen Kombinationen, bei welchen in der Gleichung des stromliefernden chemischen Prozesses nur feste Körper und sehr konzentrierte Lösungen vorkommen, die Unterschiede zwischen A und U auffällig klein sind; ferner sei auch an das Verhalten der sogenannten idealen konzentrierten Lösungen¹⁾ erinnert. So drängte sich die Annahme auf, daß in solchen Fällen in der nächsten Nähe des absoluten Nullpunktes ein völliges Zusammenfallen beider Größen stattfindet, und es würde als Grenzesetz

$$(8) \quad \lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0$$

sich ergeben.

Betrachten wir also eine Reaktion zwischen lauter festen oder flüssigen, in reinem Zustande befindlichen Substanzen, also etwa, um die Sache durch ein Beispiel zu veranschaulichen, die Bildung festen oder flüssigen (unterkühlten) Wassers aus reinem festen oder flüssigen Sauerstoff und Wasserstoff. Wir denken uns in bekannter Weise die Wasserbildung isotherm und reversibel vollzogen, indem wir Wasserstoff und Sauerstoff in einen Raum, in welchem chemisches Gleichgewicht herrscht, hineindestillieren und gleichzeitig das gebildete Wasser isotherm und reversibel zum festen oder flüssigen Wasser hinüberdestillieren. Bedeuten dann, wie oben, ξ die Sättigungskonzentrationen der einzelnen reagierenden Komponenten und K die Gleichgewichtskonstante bei der betreffenden Temperatur, bezogen natürlich auf ein homogenes gasförmiges System, nämlich auf den Gleichgewichtsraum, so wird in bekannter Weise²⁾

$$(9) \quad A = RT(\sum \nu \ln \xi - \ln K),$$

1) Nernst, Wied. Ann. 53, 57 (1894).

2) Vgl. z. B. meine Theoret. Chemie, S. 630 ff.

während andererseits, wenn ebenso, wie oben, Q die Wärmetönung im homogenen gasförmigen System und λ die gewöhnliche, $\lambda - RT$ somit die wegen Arbeitsleistung korrigierte Verdampfungswärme bedeutet.

$$U = Q - \Sigma \nu (\lambda - RT)$$

oder nach (5) und (5a)

$$(10) \quad U = Q_0 - \Sigma \nu (\lambda_0 - \alpha_0 T - \beta_0 T^2)$$

wird. Setzen wir ferner in Gleichung (9) die betreffenden Werte aus Gleichung (7) und (7a) ein und differentiiieren, so folgt

$$(11) \quad -\frac{dA}{dT} = \Sigma \nu \alpha_0 + \Sigma \nu \alpha_0 \ln T + R(J - \Sigma \nu i) + 2T \Sigma \nu \beta_0,$$

während andererseits durch Differentiation von Gleichung (10)

$$(12) \quad \frac{dU}{dT} = \Sigma \nu \alpha_0 + 2T \Sigma \nu \beta_0$$

sich ergibt. Vergleichen wir nunmehr (11) und (12) einerseits mit (1) und (8) andererseits, so ergeben sich folgende, wie mir scheint, bemerkenswerte und vielleicht in mancher Hinsicht überraschende Resultate. Damit nämlich A und U zum gleichen bestimmten Grenzwert beim absoluten Nullpunkt der Temperatur konvergieren, darf offenbar das Glied $\Sigma \nu \alpha_0 \ln T$ nicht unendlich groß oder auch nur unbestimmt werden, d. h. es muß

$$(13) \quad \Sigma \nu \alpha_0 = 0$$

und gleichzeitig auch

$$\ln T \cdot \Sigma \nu \alpha_0 = 0$$

sein; die Regel von Kopp, daß die Molekularwärmen additiv sind, würde also streng beim absoluten Nullpunkte gelten, und zwar sowohl für flüssige (amorphe) wie feste Körper.

Sodann ergibt sich als weitere Folgerung aus (12) und (13), daß beim absoluten Nullpunkte $\frac{dU}{dT}$ gegen Null konvergiert und da nach

(8) das Gleiche dementsprechend für $\frac{dA}{dT}$ gelten muß, so folgt

$$(14) \quad J = \Sigma \nu i,$$

womit die gestellte Aufgabe gelöst ist. Denn die zunächst völlig unbestimmte Integrationskonstante J ist dadurch auf eine Summe von Integrationskonstanten i zurückgeführt, die jeder einzelnen Substanz eigentümlich sind und durch an jeder einzelnen Substanz auszuführende Messungen ermittelt werden können.

Schließlich erhalten wir noch die beiden Gleichungen

$$\frac{dA}{dT} = -2T\Sigma\nu\beta_0, \quad \frac{dU}{dT} = +2T\Sigma\nu\beta_0,$$

die nicht nur die Konvergenz von $\frac{dA}{dT}$ und $\frac{dU}{dT}$ zum Werte Null für $T = 0$ zum Ausdruck bringen, sondern gleichzeitig auch auf einen symmetrischen Verlauf von A und U in nächster Nähe des absoluten Nullpunktes hindeuten.

Bei dieser Betrachtung sind in (5) und (5a) höhere Glieder als T^2 fortgelassen, aber man sieht sofort, daß ihre Berücksichtigung hier gar nichts ändert. Auch im Folgenden werden wir übrigens mangels hinreichender Beobachtungen die höheren Glieder außer Acht lassen müssen.

Die Richtigkeit unserer Fundamentalthypothese vorausgesetzt liefert uns obige Betrachtung also die prinzipielle Lösung des hier behandelten Problems; ehe wir jedoch zur Besprechung des Versuches einer praktischen Lösung, nämlich zur Ermittlung der Integrationskonstanten i , übergehen, möchte ich noch folgende historische Bemerkungen einschalten.

Daß eine kinetische Behandlung der Gasgleichgewichte im Prinzip über die Wärmesätze hinauszuführen im Stande ist, hat Boltzmann¹⁾ betont, doch haben sich neue praktisch verwendbare Resultate auf diesem Wege bisher nicht ergeben.

Nach Abschluß der obigen Rechnung fand ich in dem Werke von Le Chatelier „Les équilibres chimiques“ (1888) bei Besprechung einer der Differentialgleichung (7) analogen Formel folgende Bemerkung (S. 184):

„Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Integrationskonstante, wie die andern Koeffizienten der Differentialgleichung, eine bestimmte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften der reagierenden Substanzen ist. Die Bestimmung der Natur der Funktion würde zur völligen Kenntnis der Gesetze des Gleichgewichts führen. Sie würde unabhängig von neuen experimentellen Daten die vollständigen Gleichgewichtsbedingungen a priori bestimmen, welche einer bestimmten chemischen Reaktion entsprechen; bis jetzt hat man die genaue Natur dieser Konstante noch nicht bestimmen können.“

Mit diesen Worten hat der berühmte französische Chemiker nicht nur das hier behandelte Problem aufs Schärfste formuliert, sondern wohl auch (vergl. besonders auch S. 204) den Weg zur

1) Wied. Ann. 22, 64 (1882).

Lösung desselben geahnt. Ich meinerseits möchte noch hinzufügen, daß das neue von mir benutzte Wärmethorem, das, wie ich gezeigt zu haben glaube, zu einer Lösung des Problems führt, auch auf andern Gebieten vielleicht sich fruchtbar erweisen wird.

Ferner möchte ich erwähnen, daß Haber in seinem kürzlich erschienenen sehr bemerkenswerten Werke „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ ebenfalls das hier behandelte Problem deutlich formuliert und, wenigstens für einzelne Fälle, den Versuch einer Lösung gemacht hat. Doch scheinen mir seine Ausführungen in wesentlichen Punkten von den meinigen verschieden zu sein; insbesondere ist nach meinen Formeln die Integrationskonstante nicht etwa für Gasreaktionen, die ohne Aenderung der Molekühlzahl verlaufen, notwendig gleich Null, wie es Haber vermutet.

2. Ueber die Berechnung von Dampfdruckkurven.

In diesem Kapitel soll die Berechnung der Zahlenwerte der Integrationskonstante i behandelt werden. Gleichung (7a) lautete

$$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \dots + i;$$

führen wir, was für die Berechnung bequemer sein wird, anstatt der Sättigungskonzentration ξ den Dampfdruck p im Sinne der Formel

$$p = \xi RT$$

ein, so wird

$$(15) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + i + \ln R.$$

Es lag nun nahe, zur Berechnung der Dampfdruckkurven das Theorem der übereinstimmenden Zustände heranzuziehen, wonach, wenn wir kritischen Druck und Temperatur mit π und τ bezeichnen,

$$\frac{p}{\pi} = f\left(\frac{T}{\tau}\right)$$

sein müßte, worin $f\left(\frac{T}{\tau}\right)$ eine von der Natur der betreffenden Substanz unabhängige Temperaturfunktion bedeutet. Van der Waals¹⁾ hat für diese Temperaturfunktion als empirische Näherungsgleichung folgende spezielle Form benutzt:

1) Continuität etc. S. 147.

$$(16) \quad \log \frac{\pi}{p} = a \left(\frac{\tau}{T} - 1 \right)$$

oder

$$(16a) \quad \log p = -a \frac{\tau}{T} + a + \log \pi.$$

Hierin soll a einen für alle Substanzen gleichen Wert besitzen, der zu etwa 3,0 von ihm gefunden wurde.

Die Formel (16) giebt nun in der Tat mit einer bei ihrer großen Einfachheit bemerkenswerten Annäherung die Dampfdruckmessungen bis zum kritischen Punkte wieder; doch fand ich a stark mit der Natur der betreffenden Substanz veränderlich, wie folgende kleine Tabelle zeigt, in welcher die bei Benutzung gewöhnlicher Logarithmen erhaltener a -Werte verzeichnet sind:

Tabelle 1.

Wasserstoff	1,83	Chloroform	3,00
Argon	2,17	Aether	3,15
Stickstoff	2,45	Propylacetat	3,49
Sauerstoff	2,53	Aethylalkohol	4,05.
Schwefelkohlenstoff	2,63		

Die vorstehend aufgeführten Werte sind Messungen aus dem Gebiete etwa

$$\frac{\tau}{T} = 1,5 \text{ bis } 2$$

entnommen. Die Kurvenzeichnung¹⁾ (Fig. 1) scheint mir geeignet, den Verlauf der Dampfdruckkurven für die verschiedenen Substanzen sehr gut zum Ausdruck zu bringen; als Abscissen dienen die

Werte von $\frac{\tau}{T} - 1$, als Ordinate diejenigen von $\log \frac{\pi}{p}$; im Sinne des

Theorems der übereinstimmenden Zustände sollten übereinstimmende Kurven, die natürlich sämtlich im Nullpunkte des Koordinatensystems münden müssen, und im Sinne der speziellen Formel (16) sollte ein und dieselbe gerade Linie resultieren. Die Figur läßt, wie schon bemerkt, erkennen, daß der Verlauf der Kurven in der Tat ziemlich nahe gradlinig ist; ein Zusammenfallen der verschiedenen Kurven findet aber nicht nur nicht statt, es ist vielmehr eine so bedeutende Divergenz vorhanden, daß dadurch die An-

1) Die Dampfdrucke für H₂, A, Kr, O₂ sind dem Werke von M. W. Travers (Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig 1905) entnommen; die übrigen nach Landolt-Börnstein, III. Aufl.

wendbarkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände auf die Dampfdruckkurven als unstatthaft erwiesen erscheint, und zwar umsomehr, als sogar sehr leicht sich eine Regel für die Neigung der verschiedenen Kurven ergibt. Dieselben steigen nämlich offenbar um so stärker an, je höher einerseits das Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist und je mehr Atome im Molekül andererseits vorhanden sind. Im Sinne dieser Regel differieren auch Krypton und Argon sehr merklich, sodaß also hiernach nicht einmal für einatomige Gase Uebereinstimmung stattfindet. Substanzen, die sich im flüssigen Zustande associieren, wie Wasser, Alkohol u. s. w., geben relativ viel stärker geneigte, aber ebenfalls nahe geradlinige Kurven.

Unter solchen Umständen scheint doch hauptsächlich nur die thermodynamische Berechnung der Dampfdruckkurven in Frage zu kommen. Zunächst suchte ich den sehr überraschenden Umstand zu erklären, daß Gleichung (16) wenigstens eine annähernde Uebersicht über den Verlauf der Dampfdruckkurven liefert, wenn man unter a einen jeder Substanz eigentümlichen Coeffizienten versteht. Vergleichen wir (16a) mit (15), so würde

$$2,302 a \tau = \frac{\lambda_0}{R}, a + \log \pi = \frac{i + \ln R}{2,302} = C$$

sein und der Einfluß der Glieder

$$\frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T$$

dürfte nur gering sein. Nun sind aber bei gewöhnlichen Temperaturen die spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf beträchtlich verschieden, indem der erstere Wert immer erheblich höher ist. Wir dürfen daher wohl schließen, daß die Coeffizienten von $\ln T$ und von T von entgegengesetzten Vorzeichen sind und so eine teilweise gegenseitige Compensation stattfindet; dies ist aber nur möglich, wenn, zumal wenn wir auch noch berücksichtigen, daß der Temperaturcoefficient der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunktes relativ groß ist und jedenfalls den der Dämpfe beträchtlich übersteigt, der Coefficient von $\ln T$ positiv, derjenige von T negativ ist.

In der Tat fand ich durch Probieren, daß sich durch die Gleichungen

$$(17) \quad \log \frac{\pi}{p} = 1,75 \log \frac{\tau}{T} + \alpha' \left[\left(\frac{\tau}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2,36} \left(1 - \frac{T}{\tau} \right) \right]$$

oder umgeformt

$$(17a) \quad \log p = -\alpha' \frac{\tau}{T} + 1,75 \log T - \frac{\alpha'}{2,36} \frac{T}{\tau} \\ + \alpha' 1,424 + \log \pi - 1,75 \log \tau$$

eine Kurvenschar für verschiedene Werte von α' gegeben ist, die mit der experimentell gefundenen (vergl. Fig 1) gut zusammenfällt. Für mittlere Werte von α' resultiert sehr genau eine gerade Linie, für kleinere Werte werden die Kurven schwach nach unten, für höhere schwach nach oben gekrümmt, wie es auch die Kurvenzeichnung erkennen läßt. Die Integrationskonstante hat die Form

$$C = (i + \ln R) 2,302 = \alpha' \cdot 1,424 + \log \pi - 1,75 \log \tau;$$

die nachfolgende Tabelle liefert die für eine Anzahl Substanzen berechneten Werte dieser Größe:

Tabelle 2.

	C	α'		C	α'
H ₂	1,23	1,65	CHCl ₃	1,41	3,12
Ar	0,95	2,15	NH ₃	2,10	3,24
N ₂	1,40	2,47	HCl	1,55	2,82
O ₂	1,54	2,53	H ₂ O	2,41	3,53
CO ₂	1,71	2,94	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,61	3,32

In der Gleichung (17a) erscheint 1,75 als Faktor des Gliedes $\log T$; der Vergleich mit Gleichung (15) lehrt, daß hiernach allgemein

$$(18) \quad R + \alpha - \alpha_0 = C_p^0 - \alpha_0 = R \cdot 1,75 = 3,5$$

zu setzen wäre. Beim absoluten Nullpunkt würde also allgemein die Molekularwärme eines Gases um 3,5 Calorien größer sein, als diejenige seines festen oder flüssigen Kondensationsproduktes. Dies Resultat wird wohl durch den Verlauf der Dampfdruckkurven einigermaßen wahrscheinlich gemacht; es bedarf aber noch sehr der weiteren Nachprüfung und ich möchte darin zunächst nur eine vorläufige Annahme erblicken. Für sehr wahrscheinlich möchte ich zunächst nur das Resultat ansehen, daß

$$C_p^0 - \alpha_0 > 0$$

ist. Eine Bestätigung dafür, daß Gleichung (18) der Wahrheit immerhin nahekommmt, giebt folgende Ueberlegung. Für einatomige Gase lehrt die kinetische Gastheorie wohl mit großer Sicherheit, daß bis zu den tiefsten Temperaturen die Gleichung

$$C_v = 5,0$$

gültig bleibt: darnach würde also beim absoluten Nullpunkte die Atomwärme sämtlicher Substanzen im festen Aggregatzustande

$$\alpha_0 = 1,5$$

und allgemein nach Gleichung (13) für n -atomige Substanzen die Molekularwärme

$$\alpha_0 = n \cdot 1,5$$

sich ergeben¹⁾.

Für zweiatomige Gase folgt demgemäß

$$(18a) \quad C_p^0 = 2 \cdot 1,5 + 3,5 = 6,5.$$

Nun ist nach Langen²⁾ für O_2 , N_2 , H_2 , CO .

$$C_p = 6,8 + 0,0012t,$$

woraus für den absoluten Nullpunkt der Temperatur

$$C_p^0 = 6,5$$

folgt, was mit Gleichung (18a) völlig übereinstimmt.

Für die dreiatomigen Gase folgt in ganz analoger Weise

$$C_p^0 = 3 \cdot 1,5 + 3,5 = 8,0.$$

Extrapolieren wir die Messungen von Holborn und Austin³⁾ für Kohlensäure und von Holborn und Henning⁴⁾ für Wasserdampf zum absoluten Nullpunkt, so folgen die Werte

$$C_p^0 = 7,3 \text{ für } CO_2; \quad C_p^0 = 7,6 \text{ für } H_2O;$$

wohl ebenfalls eine im Hinblick auf die starke Extrapolation genügende Übereinstimmung mit unserer Formel.

Allgemein folgt für n -atomige Gase

$$(18b) \quad C_p^0 = 3,5 + n \cdot 1,5;$$

die Beobachtungen von Regnault und E. Wiedemann lassen, wenn auch nach den erwähnten neueren Messungen bezüglich des Temperatureinflusses das Anwachsen der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur weniger rasch zu sein scheint, als diese Forscher gefunden haben, und wenn daher eine Extrapolation bis

1) Damit ist in guter Übereinstimmung die von Behn (Drudes Ann. 1, 257, 1900) konstatierte Tatsache, daß die Atomwärmen bei niederen Temperaturen stark abnehmen.

2) Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 47 637 (1903).

3) Holborn u. Austin, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. Berlin p. 175 (1905)

4) Holborn u. Henning, Drudes Ann. 18, 739 (1905).

zum absoluten Nullpunkt nicht zulässig erscheint, doch so viel erkennen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Molekularwärme (mit Ausnahme vielleicht von NH_3) stets etwas größer ist, als dem Werte von Gl. (18b) entspricht. Da ferner die spezifische Wärme der Gase mit der Temperatur wächst, so stehen jedenfalls die erwähnten Messungen wohl nicht mit Gleichung (18b) in Widerspruch.

Doch auch Gleichung (17) bez. (17a) erweist sich bei näherer Betrachtung, wenn sie auch in Anbetracht des Umstandes, daß sie außer den kritischen Daten nur eine einzige von der Natur der Substanz abhängige Konstante enthält, wohl ziemlich viel leistet, für eine Extrapolation bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes nicht genau genug. Bei der starken Veränderlichkeit der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten sind zweifellos noch Glieder mit höheren Potenzen von T zu berücksichtigen und man kann sich leicht überzeugen, daß solche Glieder den Zahlenwert der Integrationskonstante sehr merklich beeinflussen können: außerdem darf nicht vergessen werden, daß, wenn man, um von Gleichung (15) zu Gleichung (17) zu gelangen, den kritischen Punkt als Integrationsgrenze einführt, man sich weit außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gleichung (15) begiebt; denn letztere hat zur Voraussetzung, daß der gesättigte Dampf den Gasgesetzen gehorcht und das Volumen des Dampfes sehr groß gegen das der Flüssigkeit ist. Der Umstand, daß trotzdem eine immerhin annähernd brauchbare Gleichung (18) resultiert, ist jedenfalls auffällig und bedarf der Aufklärung.

Diese gewinnen wir nun, indem wir von der unter den oben erwähnten Voraussetzungen abgeleiteten Gleichung (15) zu der überall streng gültigen Gleichung von Clausius-Clapeyron zurückkehren:

$$(19) \quad \lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v_0).$$

Nun hat Young¹⁾ gezeigt, daß für die Volumverhältnisse das Theorem der übereinstimmenden Zustände ziemlich gut zutrifft und daß insbesondere für übereinstimmende Drucke das Volumen des gesättigten Dampfes für die von ihm untersuchten Substanzen nahe gleiche Werte annimmt; als eine sehr einfache empirische Funktion finde ich die Gleichung

1) Phil. Mag. [5] 34 505 (1892).

$$(19a) \quad p(v - v_0) = RT \left(1 - \frac{p}{\pi}\right).$$

Folgende kleine Tabelle zeigt ihr Gültigkeitsbereich für Fluorbenzol, das von Young als Normalsubstanz benutzt wurde:

Tabelle 3.

T	p	v	v_0	$\frac{p(v - v_0)}{T}$	$R \left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$
klein	klein	groß	klein	0,0821	0,0821
367,3	1,316	22,00	0,103	0,0786	0,0796
435,0	6,580	4,634	0,115	0,0684	0,0700
473,6	13,16	2,265	0,125	0,0593	0,0579
519,7	26,32	1,009	0,145	0,0438	0,0337
550,0	39,5	0,516	0,179	0,0242	0,0094
559,6	44,6	0,270	0,270	0,000	0,000

Die Formel (19a) dürfte also, die allgemeine Gültigkeit des oben angeführten Satzes von Young vorausgesetzt, bis zu ziemlich hohen Drucken allgemein brauchbar sein.

Andererseits läßt sich die Verdampfungswärme durch folgende Formel ausdrücken:

$$(20) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right);$$

eine experimentelle Prüfung derselben wird weiter unten mitgeteilt werden; führen wir (19a) und (20) in Gleichung (19) ein, so folgt

$$(21) \quad \lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2 = RT^2 \frac{d \ln p}{dT},$$

deren Integration

$$(22) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i + \ln R$$

liefert. Da nun (19a) und (20), wenn auch vielleicht nicht bis zum kritischen Punkte, so doch jedenfalls bis ziemlich weit in seine Nähe zutreffen, so wird es erklärlich, daß bei Integration von (15) bis zum kritischen Punkt als Integrationsgrenze eine immerhin nicht unbrauchbare Formel resultiert.

So gelangen wir denn schließlich offenbar zu einer besseren Annäherung, als die Gleichungen (17) bzw. (17a) bieten, indem wir Gleichung (22) zu Grunde legen, jedoch als Integrationskonstante einen beliebigen Punkt der Dampfdruckkurve, dessen Ordinaten p_1 und T_1 sein mögen, einführen. Ist $\frac{p}{\pi}$ gegen 1 zu vernachlässigen, so sind wir in dem Gebiete, in welchem Gleichung (19a) in die gewöhnliche Gasgleichung übergeht. Ferner können wir für Gleichung (21) in Gebieten, in denen $\frac{p}{\pi}$ nur ein kleiner Bruchteil von 1 beträgt, auch schreiben

$$(23) \quad \lambda = \lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2 - \lambda_0 \frac{p}{\pi}.$$

Differenziation der letzten Gleichung liefert

$$(24) \quad \frac{d\lambda}{dT} = 3,5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT},$$

oder, da wir für das Korrektionsglied $\frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT}$ mit hinreichender Annäherung auch schreiben können $\frac{\lambda_0}{\pi} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda \lambda_0}{RT^2} \frac{p}{\pi}$, so wird auch

$$(25) \quad \frac{d\lambda}{dT} = 3,5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda \lambda_0}{RT^2} \frac{p}{\pi}.$$

Wir finden so zur Berechnung des Coefficienten ε , indem wir für T und p die speziellen Werte T_1 und p_1 einführen

$$(26) \quad \varepsilon = \frac{1}{2T_1} \left(3,5 - \frac{d\lambda}{dT} + \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p_1}{\pi} \right);$$

darin ist allerdings λ_0 zunächst noch unbekannt; da aber der Einfluß des letzten Gliedes meistens nur klein ist, so berechnet man zunächst ε mit einem angenäherten Werte von λ_0 und ermittelt dann aus (23) einen genaueren Wert für λ_0 , der dann zur endgültigen Berechnung von ε dient. Am einfachsten wäre es natürlich, wenn man die Werte von λ_0 und ε aus den Dampfdruckkurven nach Gleichung (22) ableiten könnte; leider sind dieselben aber für diesen Zweck nicht bis zu hinreichend kleinen Drucken bestimmt.

Für die gesuchte Integrationskonstante i oder einfacher gleich für den im Folgenden benutzten Wert von C liefert Gleichung (22):

$$(27) \quad C = \frac{i + \ln R}{2,302} = \frac{\lambda_0}{4,571 T_1} - 1,75 \log T_1 + \frac{\varepsilon}{4,571} T_1 + \log p_1.$$

Folgende Daten sind also erforderlich:

1) ein Punkt der Dampfdruckkurve $p_1 T_1$;

2) der Wert $\frac{d\lambda}{dT}$ für $T = T_1$;

3) der Wert der Verdampfungswärme λ_1 , welcher der Temperatur T_1 entspricht.

Als ein Beispiel der Berechnungsart von C sei zunächst das Ammoniak behandelt, worüber wir Dieterici¹⁾ eine sehr eingehende Untersuchung verdanken. Wir setzen

$$p_1 = 4,21 \text{ Atm.}, T_1 = 273, \lambda_1 = 5265, -\frac{d\lambda}{dT} = 20,2, \pi = 113.$$

Aus Gleichung (20) und (26) folgt dann

$$\varepsilon T_1 = 7,6$$

$$\lambda_0 = 6580,$$

und somit aus Gleichung (27)

$$C = 3,28.$$

Eine weitere Kontrolle für den Wert von ε und für die Zuverlässigkeit dieser Berechnungsart überhaupt liefert Gl. (20)

$$(20) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right).$$

Setzen wir darin nach Obigem

$$\lambda_0 = 6580, \varepsilon = 0,02785, \pi = 113,$$

so wird

Tabelle 3.

p	T	λ ber.	λ beob.
4,2	273	(5260)	(5260)
8,5	293	4820	4850
15,5	313	4270	4390
25,8	333	3590	3870
48,3	363	2390	2940

1) Zeitschrift für Kälteindustrie 1904.

Gleichung (20) bewährt sich also ähnlich wie Gleichung (19a) nach Tab. 3 bis zu Drucken von etwa 20 Atm. hinauf. Die unter λ beob. verzeichneten Verdampfungswärmen sind der erwähnten Arbeit von Dieterici entnommen.

Der Wert des Gliedes $\frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$ beträgt in obigem Beispiel ,7; somit wird

$$-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi} = 11,5;$$

nun ist andererseits nach (18b) die Molekularwärme des gasförmigen Ammoniaks beim absoluten Nullpunkt 9,5 und da die Molekularwärme des flüssigen Ammoniaks bei $T = 273$ 19,0 beträgt, so wird

$$c_0 - C_p^0 = 19,0 - 9,5 = 9,5,$$

also von dem Werte von $-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$ nur wenig verschieden.

Wir ersehen also, daß der Einfluß des Gliedes $\frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi}$ sehr weitgehend durch die Abnahme der Molekularwärme des gesättigten Dampfes kompensiert wird; wahrscheinlich gilt dies allgemein und jedenfalls dürfen wir wohl bei kleinen Drucken und demgemäß niederen Temperaturen, in denen einerseits der Einfluß des obigen Gliedes klein wird und andererseits die Beziehung

$$-\frac{d\lambda}{dT} = c_0 - C_p^0$$

ohnehin immer genauer gelten muß, mit der einfachen Formel

$$-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0}{RT_1^2} \frac{p}{\pi} = c_0 - C_p^0$$

rechnen. Sicherlich wird dies Verfahren zur Zeit in der Regel genauer sein, als eine Benutzung der aus kalorischen Messungen abgeleiteten und offenbar meist sehr unsicheren Werte von $\frac{d\lambda}{dT}$.

Bedeutet n die Anzahl der Atome, die in einem Molekül des Dampfes enthalten sind, so ist nach Gleichung (18b)

$$C_p^0 = 3,5 + n \cdot 1,5$$

und somit wird Gleichung (26)

$$(26a) \quad \varepsilon T_1 = \frac{1}{2} (c_0 - n \cdot 1,5);$$

ferner ist nach (20)

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}} + T_1 \left(\frac{c_0 - n \cdot 1,5}{2} - 3,5 \right)$$

und somit wird nach (27)

$$(27a) \quad C = \frac{1}{4,571} \left(\frac{\lambda_1}{\left(1 - \frac{p_1}{\pi}\right)} T_1 + c_0 - n \cdot 1,5 - 3,5 \right) + \log p_1 - 1,75 \log T_1;$$

zu beachten ist jedoch, daß möglicherweise diese Formel sich auf Werte von p_1 und T_1 beschränkt, in denen der gesättigte Dampf nur mäßige Abweichungen von den Gasgesetzen aufweist.

Aus den Gleichungen (20) und (22) läßt sich durch eine einfache Rechnung die Formel

$$(28) \quad \frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

ableiten, worin die beiden Temperaturen T_1 und T_2 nur so weit verschieden sein dürfen, das das arithmetische und geometrische Mittel praktisch zusammenfällt; der Wert von λ bezieht sich dann auf diesen gemeinsamen Mittelwert. In der folgenden Tabelle sind die Verdampfungswärmen für eine Anzahl Substanzen berechnet.

(Tabelle siehe Seite 19.)

In der 4. Columnne sind die Werte T_0 des Siedepunktes in absoluter Zählung verzeichnet, in der 5. die Werte der Verdampfungswärmen λ' für die gleiche Temperatur. Wie ein Vergleich mit den in der 6. Columnne unter λ' beob. verzeichneten Werten¹⁾ lehrt, ist hinreichende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung vorhanden. Die nach Formel (28) berechneten Werte dürften übrigens genauer sein, als die beobachteten, und sind im Folgenden daher stets benutzt.

Eine sehr auffällige Beziehung läßt die letzte Columnne erkennen, in welcher die Werte von $\frac{\lambda'}{T_0}$, der sogenannten „Trouton-

1) Für N_2 und O_2 nach H. Alt, Abh. d. Bayr. Acad. d. Wiss. II. Kl. 22 (1905); die übrigen Werte nach Landolt-Börnstein.

Tabelle 5.

Substanz	$\frac{T_1 + T_2}{2}$	$\frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\pi}}$	T_0	λ'	λ' beob.	$\frac{\lambda'}{T_0}$	$8,5 \log T_0$
Wasserstoff	20,4 18,1	229 234	20,4	213	—	10,4	11,1
Stickstoff	76,7 73,9	1428 1446	77,5	1386	1334	17,9	16,1
Argon	87,1	1445	87	1418	—	16,3	16,5
Sauerstoff	90,1 83,6	1692 1719	90,6	1660	1629	18,3	16,7
Chlorwasserstoff	190	3542	190	3500	—	18,4	19,4
Schwefelwasserstoff	213	4620	213	4580	—	21,5	19,8
Schwefelkohlenstoff	273 318	6766 6580	319	6490	6384	20,4	21,2
Aether	273 308	7088 6626	307	6440	6660	21,0	21,3
Benzol	353	7640	353	7490	7254	21,2	21,7
Propylacetat	373	8570	375	8310	8000	22,2	21,8
Anilin	455	10740	457	10540	—	23,1	22,6

schen Konstanten“ berechnet sind. Dieselben sind aber keineswegs konstant, sondern steigen sehr merklich und regelmäßig mit dem Werte von T_0 an. Dies Ansteigen erfolgt etwa $\log. T_0$ proportional; es zeigen die in der letzten Columnne bezeichneten Werte des Ausdruckes $8,5 \log T_0$ eine recht gute Uebereinstimmung mit dem Werte von $\frac{\lambda'}{T_0}$.

Die Regel von Trouton versagt also, wenn man Substanzen von sehr verschiedenen Siedepunkten zum Vergleich heranzieht. Man hat dies meines Wissens bisher nicht bemerkt, offenbar weil man die Regel bisher einerseits nur mit den meistens kaum sehr genau direct bestimmten Verdampfungswärmen prüfte und sich andererseits auf ein Temperaturintervall beschränkte, in welchem in der Tat der Ausdruck $8,5 \log T_0$ nur wenig (20—22) variierte.

Für die sogenannten assoziierenden Flüssigkeiten ist der Wert von $\frac{\lambda'}{T_0}$ erheblich höher, als $8,5 \log T_0$, wie noch besonders betont sei; es erklärt sich dies nach van't Hoff¹⁾ dadurch, daß hier mit dem Vorgange der Verdampfung eine Spaltung von Doppelmolekülen verbunden ist.

1) Vorles. über theoret. Chem. III S. 54 (1903).

Tabelle 6 enthält eine Berechnung der Werte von C für einige Flüssigkeiten nach Formel (27a): dieselben ergeben sich bei dieser offenbar genaueren Rechnung etwas höher, als sie früher in Tabelle 2 gefunden wurden. Dasselbe gilt für Sauerstoff und Stickstoff, wofür wir die Berechnung unter Benutzung des kürzlich von Alt (l. c.) veröffentlichten Beobachtungsmaterials genau in der gleichen Weise, wie S. 16 für Ammoniak geschehen, durchführen (Tab. 7).

Tabelle 6.

Substanz	T_1	p_1	$\frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}}$	c_0	C
Schwefeldioxyd	273	1,53	6000	20,3	3,42
Schwefelkohlenstoff	273	0,168	6766	17,9	3,26
Chloroform	313	0,487	7490	28,3	4,07
Aethyläther	273	0,244	6919	39,1	3,56
Benzol	293	0,099	8142	32,2	3,12
Alkohol	303	0,103	10100	28,5	4,48
Wasser	273	0,0060	10670	18,0	4,26

Tabelle 7.

Substanz	T_1	p_1	$\frac{\lambda_1}{1 - \frac{p}{\pi}}$	$-\frac{d\lambda}{dT}$	λ_0	C
O ₂	78	0,24	1740	6,7	1826	2,20
N ₂	68	0,26	1470	7,7	1572	2,37

Es ist wohl zu hoffen, daß die in den beiden letzten Tabellen verzeichneten Werte für C wenigstens annähernd richtig sind. Dies wird durch den Umstand bestätigt, daß die Berechnung von C nach Gleichung (27a), welche für hinreichend kleine Dampfdrucke ohne weiteres auf den festen Aggregatzustand zu übertragen ist, für den festen Zustand ähnliche Werte ergibt, wie Tabelle 8 lehrt; darin ist für Jod die Verdampfungswärme aus den Dampf-

drucken, für die andern beiden Substanzen durch Addition der molekularen Schmelzwärme zur wie oben berechneten Verdampfungswärme gefunden.

Tabelle 8.

Substanz	T_1	p_1	λ_1	c_0	C
Benzol	273	0,0322	10550	24,6	3,22
Wasser	273	0,0060	12110	9,0	3,44
Jod	374	0,065	13940	13,7	4,04

Leider liegt genügendes Beobachtungsmaterial, um Gleichung (27a) auf den festen oder flüssigen Zustand anwenden zu können, für immerhin nur wenige Substanzen vor. Nun liefert aber die wohl recht wahrscheinliche Annahme, das die in Figur 1 gezeichneten Kurven bis zu beliebig hohen Werten der Abscisse $\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$ ohne gegenseitiges Schneiden¹⁾ verlaufen, ein Mittel an die Hand, um für alle Substanzen, für welche wir von jenen Kurven auch nur einen Punkt zeichnen können, durch eine Art Interpolation die Werte von C zu bestimmen. Dies Verfahren vereinfacht sich sehr erheblich durch die auffällige Tatsache, daß die Werte von C sich um so größer ergeben, je stärker die Kurve der betreffenden Substanz gegen die Abscisse geneigt ist. Die folgende Tabelle zeigt dies in deutlicher Weise; neben den Werten von C sind die Werte von a verzeichnet, wie sie sich im Sinne der Gleichung (16) für die verschiedenen Substanzen ergeben, und zwar sind die Werte von a entsprechend Werten von $\frac{\tau}{T} = 1,25$ bis 1,40 gewählt. Es schien am Richtigsten, sich hier auf den anfänglichen Verlauf der Kurven zu beschränken, für den offenbar Formel (16) am genauesten zutrifft.

Für diejenigen Substanzen, für welche sich C anscheinend einigermaßen zuverlässig bestimmen ließ (am unsichersten sind offenbar die Werte für Stickstoff und Sauerstoff) ergibt sich annähernd

$$(29) \quad C = 1,1 a;$$

1) In nächster Nähe des kritischen Punktes, vielleicht nur in Folge von Beobachtungsfehlern, kreuzen sich die Kurven allerdings zuweilen.

Tabelle 9.

	<i>C</i>	<i>a</i>		<i>C</i>	<i>a</i>
N ₂	2,37	2,4	Aether	3,56	3,0
O ₂	2,20	2,6	Chloroform	4,07	2,9
NH ₃	3,28	3,0	Benzol	3,15	2,85
SO ₂	3,42	3,0	Wasser	3,6	3,3
CS ₂	3,26	2,75	Alkohol	4,48	3,7

Tabelle 10 enthält die nach Gleichung (29) berechneten Werte von *C* für eine größere Anzahl von Substanzen, die wir als die zur Zeit wahrscheinlichsten im Folgenden bei der Berechnung chemischer Gleichgewichte benutzen wollen.

Tabelle 10.

H ₂ 2,2	HCl 3,0	NH ₃ 3,3	Benzol 3,1
CH ₄ 2,5	NO ca. 3,7	H ₂ O 3,7	Alkohol 4,1
N ₂ 2,6	N ₂ O 3,3	CCl ₄ 3,1	Aether 3,3
O ₂ 2,8	H ₂ S 3,0	CHCl ₃ 3,2	Aceton 3,7
CO 3,6	SO ₂ 3,3		Propylacetat 3,8
Cl ₂ 3,0	CO ₂ 3,2		
J ₂ 4,0	CS ₂ 3,1		

Aus obigen Zahlen ist zu schließen, daß für nicht associierende Substanzen *C* ziemlich regelmäßig mit dem Siedepunkt steigt, so daß man darnach ziemlich sicher auch für andere Stoffe *C* wird interpolieren können; associierende Substanzen (Wasser, Alkohol, Aceton, wahrscheinlich NO, vielleicht auch CO) haben merklich höhere Werte, als ihrem Siedepunkt entsprechen würde.

Vermutlich wird es durch systematisch angestellte Beobachtungen, insbesondere durch Ausdehnung der Messungen von Dampfdrucken bis zu möglichst niederen Temperaturen und ferner durch die Bestimmung spezifischer Wärmen innerhalb weiter Intervalle gelingen, die Integrationskonstante oder, wie man sie wohl auch passend bezeichnen kann, „chemische Konstante“ *C* für reine Substanzen hinreichend genau zu bestimmen; bisher ist mir allerdings trotz zahlloser, zum Teil äußerst mühevoller Rechnungen doch nur eine mehr provisorische und jedenfalls der weiteren Prüfung dringend bedürftige Lösung der Frage geglückt. Ebenso ist die Annahme (S. 12), daß α_0 für alle Atome den gleichen Wert von 1,5 besitzt, wenn auch der Wahrheit vielleicht nahekommend, doch nur eine provisorische.

3. Berechnung des chemischen Gleichgewichts in homogenen gasförmigen Systemen.

Zur Berechnung des Gleichgewichts in einem gasförmigen System haben wir die Gleichung (7) und (14) entwickelt, die wir zusammenfassen

$$(30) \quad \log K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T + \Sigma \nu i.$$

Führen wir, ähnlich wie S. 8 geschehen, anstatt der Konzentrationen die Partialdrucke ein und setzen

$$(31) \quad K' = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1'^{\nu_1'} \dots}$$

so wird

$$\ln K' = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T + \Sigma \nu (i + \ln R).$$

Beachten wir ferner, daß nach (18b)

$$\Sigma \nu (\alpha + R) = \Sigma \nu C_p^0 = \Sigma \nu 3,5$$

ist und setzen nach (27)

$$C = \frac{i + \ln R}{2,303},$$

so wird schließlich

$$(32) \quad \log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \log T + \frac{\Sigma \nu \beta}{4,571} T + \Sigma \nu C.$$

Zur Bestimmung der Größe β benutzen wir Gleichungen (6) und (18b), wonach wird

$$C_p = C_p^0 + 2 T_0 \beta = 3,5 + \alpha_0' + 2 T_0 \beta,$$

wenn C_p die Molekularwärme bei einer beliebigen Temperatur T bedeutet, oder

$$(33) \quad \Sigma \nu \beta = \frac{\Sigma \nu C_p - \Sigma \nu 3,5}{2 T_0}$$

indem nach (13)

$$\Sigma \nu \alpha_0 = 0$$

ist. Schließlich sei noch daran erinnert, daß, wenn wir mit Q' die Wärmetönung der betreffenden Reaktion bei konstantem Druck bezeichnen, daß dann

$$(34) \quad Q' = Q_0 + \Sigma \nu 3,5 T + \beta T^2$$

wird. Um eine einigermaßen sichere Prüfung unserer Gleichungen an der Erfahrung zu ermöglichen, dürfen nur gut untersuchte Gleichgewichte benutzt werden, für welche außer den thermochemischen Daten auch die spezifischen Wärmen und die Werte von C bekannt sind. Die Zahl dieser Beispiele ist nicht groß und ich sah mich fast ausschließlich auf Messungen angewiesen, die in den letzten Jahren von mir oder meinen Schülern ausgeführt worden sind. Es sind dies die Reaktionen

1. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$
3. $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NO}$
4. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$

die im Nachfolgenden zunächst besprochen werden mögen.

1. Dissociation des Wasserdampfes. Wir setzen hier

für H_2O $c_p = 8,02$, für H_2 und O_2 $c_p = 6,9$ bei $T = 450^\circ$

ferner

$$Q' = 116000 \text{ für } T = 373;$$

somit wird

$$Q' = 114600 + 3,5 T + 0,0006 T^2$$

und

$$\log K' = -\frac{25050}{T} + 1,75 \log T + 0,00013 T - 0,2$$

($\Sigma C = 4,4 + 2,8 - 7,4 = -0,2$). Bedeutet x den (sehr kleinen) Dissociationsgrad bei 1 Atm., so wird

$$K' = \frac{x^3}{2}$$

oder

$$3 \log x = -\frac{25050}{T} + 1,75 \log T + 0,00013 T + 0,1.$$

In folgender Tabelle befinden sich neben den von v. Wartenberg und mir¹⁾ beobachteten die nach obiger Gleichung berechneten Temperaturen, die dem danebenstehenden Dissociationsgrade entsprechen.

1) Gött. Nachr. 1905, Heft 1.

$100x$	T beob.	T ber.
0,0189	1480	1473
0,181	1802	1760

2. Dissoziation der Kohlensäure. Wir setzen hier für CO_2 $C_p = 10,05$, für CO und O_2 $C_p = 6,9$ bei $T = 473$, ferner

$$Q' = 136000 \text{ für } T = 290;$$

somit wird

$$Q' = 135300 + 3,5 T - 0,0030 T^2$$

und

$$\log K' = -\frac{29600}{T} + 1,75 \log T - 0,00066 T + 3,6$$

($C = 7,2 - 2,8 - 6,4 = 3,6$) und genau wie beim Wasserdampf

$$3 \log x = -\frac{29600}{T} + 1,75 \log T - 0,00066 T + 3,9.$$

Den Grad der Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch zeigt folgende Tabelle, die die von v. Wartenberg und mir¹⁾ gefundenen Werte enthält:

$100x$	T beob.	T ber.
0,00419	1300	1369
0,029	1478	1552

Für Zimmertemperatur ($T = 290$) liefern die obigen Formeln

$$\text{für } \text{H}_2\text{O } 100x = 10^{-25,31}$$

$$\text{für } \text{CO}_2 \text{ } 100x = 10^{-29,35}$$

während sich aus den Messungen von v. Wartenberg und mir (l. c.) mit Hülfe des zweiten Wärmesatzes

$$\text{für } \text{H}_2\text{O } 100x = 10^{-25,3}$$

$$\text{für } \text{CO}_2 \text{ } 100x = 10^{-29,0}$$

berechnet. Die Zahlen stimmen sehr gut überein; wahrscheinlich sind die rein thermochemisch berechneten Werte bei niederen Temperaturen sogar genauer.

3) Bildung des Stickoxyds. Wir setzen hier mit Strecker²⁾

1) Gött. Nachr. 1905, Heft 1.

2) Wied. Ann. 17 102 (1882).

$$\text{für } N_2 \text{ und } O_2 \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,40 \quad \text{für } NO \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,39$$

und ferner

$$Q' = 43200 \quad \text{für } T = 290;$$

somit wird

$$Q' = 43200 + 0,0004 T^2$$

und

$$\log K' = -\frac{9450}{T} + 0,00008 T + 2,0$$

$$(\Sigma C = 7,4 - 2,6 - 2,8 = 2,0).$$

Die folgende Tabelle enthält die von mir¹⁾ früher gefundenen Werte neben den aus obiger Formel berechneten; bedeutet x den Bruchteil Stickoxyd, der sich bei der betreffenden Temperatur aus atmosphärischer Luft bildet, so wird

$$K' = \frac{x^2}{\left(79,2 - \frac{x}{2}\right)\left(20,5 - \frac{x}{2}\right)}$$

x	T beob.	T ber.
0,0037	1825	1624
0,01	2205	1898

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist nur annähernd; doch muß betont werden, daß die Dampfspannungskurve des Stickoxyds offenbar mit Unsicherheiten behaftet ist, wie auch Travers (l. c. S. 275) betont, „daß die von Olszewski erhaltenen Werte der Dampfdrucke des Stickoxyds gewissermaßen befremdend seien“. In der That verläuft die Kurve für Stickoxyd, aufgetragen nach dem in Figur 1 benutzten Schema, offenbar ganz unregelmäßig und man kann daraus nur schließen, daß sie steiler als für Sauerstoff und Stickstoff ansteigt und daß daher diese Substanz einen merklich höheren Wert von C besitzen muß, als jene Gase. Würden wir z. B. anstatt 3,7 den Wert 3,4 für C einführen, so würde sich in obiger Tabelle anstatt 1898 eine Temperatur von 2162 für $x = 0,01$ ergeben. Eine Revision der Dampfdruckwerte des Stickoxyds erscheint wünschenswert und wäre wegen des auffallenden Verhaltens dieser Substanz (vergl. S. 22) auch an sich von Interesse.

4) Bildung von Chlorwasserstoff. Die spezifischen Wärmen von Wasserstoff und Chlorwasserstoff sind einander prak-

1) Gött. Nachr. 1904, Heft 4.

tisch gleich; die spezifische Wärme des Chlors hingegen ist merklich höher (Strecker l. c.). Man kann aber wohl vermuten, daß es sich bei der spezifischen Wärme des Chlors um Unregelmäßigkeiten handelt, die bei sehr kleinen Drucken verschwinden. Da es sich bei der folgenden Berechnung (Dissociation des Chlorwasserstoffs bei Zimmertemperatur) um ungeheuer kleine Drucke handelt, so wollen wir, umsomehr als es sich in jedem Falle nur um eine kleine Korrektur handelt,

$$\Sigma C_p = \beta = 0$$

setzen. Da die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs 22000 beträgt, so wird

$$\log K = \log x^2 = -\frac{44000}{4,571 T} + 2,2 + 3,0 - 6,0$$

oder

$$\log x = -\frac{4813}{T} - 0,4;$$

darin bedeutet x wiederum den (sehr kleinen) Dissociationsgrad.

Nun sind von Dolezalek¹⁾ sehr sorgfältig die elektromotorischen Kräfte der Chlorknallgaskette gemessen worden und nach bekannten Formeln berechnet sich ihre elektromotorische Kraft

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{p^2}{\pi x},$$

worin p den Partialdruck des Wasserstoffs und des Chlors an den Electroden und π den Partialdruck der Salzsäure über der benutzten Lösung bedeutet. In der erwähnten Arbeit findet sich der Nachweis, daß die elektromotorischen Kräfte im Sinne obiger Formel von dem Partialdrucke der Salzsäure abhängig sind; es genügt daher einen Wert zu berechnen und zwar setzen wir, dem Versuch mit einer sechsfach normalen Salzsäure entsprechend,

$$\pi = 0,52 \text{ mm}, \quad p = 750 \text{ mm}.$$

Da die Versuchstemperatur 30° betrug, so wird

$$\varepsilon = 0,0601 \left(\log \frac{750}{\pi} + \frac{4813}{T} + 0,4 \right) = 1,168 \text{ Volt},$$

während Dolezalek den Wert 1,160 Volt angiebt. Die Uebereinstimmung ist vorzüglich und dies Beispiel zeigt zugleich, wie unsere Theorie die Frage nach der Berechnung elektromotorischer

1) Zeitschrift f. physik. Chem. 26 334 (1898).

Kräfte aus Wärmetönungen beantwortet. Die Berechnung nach Helmholtz-Thomson, wonach die chemische Energie einfach gleich der elektrischen gesetzt wird, liefert bekanntlich in diesem Falle viel zu hohe Werte (ca. 1,4 Volt).

Die obigen Beispiele lehren, daß wir ohne merklichen Fehler einerseits

$$Q' = Q_0$$

setzen und andererseits, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, das mit T multiplizierte Glied vernachlässigen dürfen. Die numerische Berechnung vereinfacht sich dadurch sehr erheblich: als Beispiel betrachten wir die von Haber und van Oordt¹⁾ untersuchte

5. Bildung des Ammoniaks, über dessen spezifische Wärme wir nur ungenau orientiert sind. Die Bildungswärme des Ammoniaks beträgt pro Mol 12000 Cal. und es wird daher, wenn wir mit Haber ein äquivalentes Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck ins Auge fassen und mit x den (kleinen) Partialdruck des gebildeten Ammoniaks bezeichnen

$$\log K' = \log \frac{0,75^3 \cdot 0,25}{x^2} = -\frac{24000}{4,571 T} + 3,5 \log T + 6,6 + 2,6 - 6,6$$

oder

$$\log \frac{0,325}{x} = -\frac{2625}{T} + 1,75 \log T + 1,3;$$

hieraus berechnet sich z. B., daß einem Werte von $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$ eine absolute Temperatur von 893 entspricht, während Haber 1293 dafür bestimmt hat. Jedenfalls lehrt also auch die angenäherte Formel, daß Ammoniak, obwohl es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung bildet, doch schon bei relativ niedrigen Temperaturen fast völlig dissociert ist. Maßgebend ist dafür das Glied $1,75 \log T$, welches in erster Linie die Wärmetönung oder richtiger das Glied

$\frac{Q'}{RT}$ überkompensiert.

Ueberhaupt möchte ich betonen, daß meines Erachtens die überzeugende Kraft unseres Fundamentaltheorems nicht allein lediglich in der numerischen Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Gleichgewichte zu suchen ist, obwohl dieselbe, wie die obigen Beispiele zeigen dürften, in der That in die Augen springt. Wichtiger scheint mir der Umstand, daß der allgemeine Charakter der Beziehungen zwischen chemischer Energie und

1) Haber l. c. S. 185.

Wärme durch die Formeln, welche aus dem Fundamentaltheorem fließen, sich nach langem Suchen in harmonischer Einfachheit zu enthüllen scheint. Die numerische Auswertung der Coefficienten von $\log T$ und T und ferner der Zahlenwert von C ist, wie schon öfters betont, der weiteren Nachprüfung bedürftig; an dem Bau der Formeln und damit an der Natur der Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und chemischer Affinität würde sich durch eine genauere numerische Bestimmung aber nichts Wesentliches ändern.

4. Heterogene Systeme.

Wie ich schon früher gezeigt habe¹⁾, läßt sich die Behandlung heterogener Systeme auf diejenige eines homogenen Systems und auf die Frage des Gleichgewichts der Verdampfung oder der Sublimation zurückführen. Betrachten wir also etwa eine Reaktion nach dem Schema

$$(35) \quad na + \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu_1 A'_1 + \dots,$$

worin a eine Molekülgattung bedeutet, die in reinem (festem oder flüssigem) Zustande mit der Gasphase koexistiert, so gilt für letztere, wie oben (S. 23), die Gleichung

$$\ln K' + \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \ln T - \frac{\Sigma \nu \beta}{R} T - (n + \Sigma \nu)(i + \ln R) = 0.$$

Andererseits liefert die mit n multiplizierte Gleichung (22) für die Koexistenz zwischen gesättigtem Dampf und Bodenkörper

$$\ln p^* + \frac{n\lambda_0}{RT} - \frac{n(\alpha + R)}{R} \ln T - \frac{n(\beta - \beta_0)}{R} T - n(i + \ln R) = 0;$$

wenn wir die beiden obigen Gleichungen von einander subtrahieren, so fällt aus dem ersten, dritten und fünften Gliede alles auf den Bodenkörper bezügliche heraus. Das zweite Glied wird, wie früher, Wärmetönung der Reaktion (35), dividiert durch T , und für die Berechnung des mit T multiplizierten Gliedes folgt schließlich, ähnlich wie oben, Gl. (33)

$$\frac{c + \Sigma \nu C_p - \Sigma \nu 3,5}{2T_0},$$

wenn c die Molekularwärme der Molekülgattung a im condensierten Zustande bei einer Temperatur T_0 bedeutet. Selbstverständlich

1) Theoret. Chem., III. Buch Kap. 3.

gelten dieselben Gleichungen, wenn beliebig viele Bodenkörper in festem oder flüssigem, jedoch reinem Zustande koexistieren; dann wird allgemein, analog (31)

$$36) \log K' = -\frac{Q_0}{4,571 T} + \Sigma \nu 1,75 \log T + \frac{\Sigma n \beta_0 + \Sigma \nu \beta}{4,571} T + \Sigma \nu C;$$

darin bedeutet also Q_0 die Wärmetönung der betreffenden Reaktion und es wird

$$37) \quad \Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = \frac{\Sigma n c + \Sigma \nu C_p - \Sigma \nu 3,5}{2T_0},$$

während bei der Berechnung der übrigen Glieder lediglich die Molekulgattungen A , die nicht zugleich als Bodenkörper vorhanden sind, zu berücksichtigen sind. Beispiele, auf welche Gleichung (36) anwendbar ist, giebt es in sehr großer Anzahl; die Berechnung von β ist allerdings mangels genauer Daten über die spezifische Wärme nur in wenigen Fällen möglich.

1. Dissociation der Metallchlorid-Ammoniakverbindungen. Bei Forcrand¹⁾ findet sich eine Zusammenstellung der Wärmetönungen, bestimmt bei Zimmertemperatur und bezogen auf konstanten Druck, und der absoluten Temperaturen, bei denen die Spannung den Atmosphärendruck erreicht; wir entnehmen der Tabelle jede dritte Zahl:

	Q cal.	T	$\frac{Q'}{T}$
$\text{Zn Cl}_2 + 6\text{NH}_3$	11000	332	33,13
$\text{Ca Cl}_2 + 4\text{NH}_3$	10290	315	32,66
$2\text{Ag Cl} + 3\text{NH}_3$	11580	341	33,96
$\text{Pd Cl}_2 + 4\text{NH}_3$	15560	483	32,22
$\text{Li Cl} + 2\text{NH}_3$	11600	367	31,61
$\text{Cu Cl}_2 + 6\text{NH}_3$	11150	363	30,72

Der Ausdruck $\frac{Q'}{T}$ ist ziemlich gut konstant und zwar findet dies Forcrand bei allen untersuchten Ammoniakverbindungen bestätigt. Es ist dies eine an die Trouton'sche Regel erinnernde Gesetzmäßigkeit; freilich dürfte im Sinne der nachfolgenden Betrachtungen die Konstanz des Coefficienten auch hier nur auf ein gewisses Temperaturenintervall beschränkt sein.

Um Gleichung (36) darauf anzuwenden, setzen wir nach Kopp für die Molekularwärme des festen Chlorammoniums 20,0; für die-

1) Ann. de chimie et de phys. [7] XXVIII (1903) S. 545.

über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. 31

jenige der festen Salzsäure berechnet sich 8,6, sodaß für festes Ammoniak 11,4 übrig bleibt. Setzen wir für die Molekularwärme des gasförmigen Ammoniaks, nach Gleichung (18b) 9,5, so wird

$$Q = Q_0 + 3,5 T - 0,009 T^2$$

und ferner

$$\log p = -\frac{Q_0}{4,571 T} - 1,75 \log T - 0,002 T + 3,3,$$

woraus sich für den Coefficienten $\frac{Q'}{T}$ berechnet, indem wir $p = 1$ setzen:

$$\frac{Q'}{T} = 3,5 \frac{290}{T} - 0,009 \frac{(290)^2}{T} + (1,75 \log T - 0,002 T + 3,3) 4,571.$$

Der rechtsstehende Ausdruck liefert für $T = 290$ den Wert 33,2, für $T = 358$ den Wert 32,9. Wir erkennen also, daß in der That $\frac{Q'}{T}$ innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls, der empirischen Regel von Le Chatelier-Forcrand entsprechend, konstant sein muß und zwar stimmt der von uns theoretisch berechnete Wert vollständig mit dem Mittelwert der Zahlen von Forcrand, nämlich 32,33 bei einer mittleren Temperatur von 358 überein.

Allgemein liefert unsere Theorie als Näherungsformel für den Dissociationsdruck p , indem wir wie oben die Dissociationswärme pro Mol bei konstantem Druck und Zimmertemperatur mit Q' bezeichnen,

$$\log p = -\frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + C.$$

Da nun die Werte von C in der Nähe von 3,0 liegen, wird unabhängig von der Natur der betreffenden Substanz der Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{Q'}{T} &= 29,7 \quad \text{für } T = 100 \\ &= 33,6 \quad \text{„ } T = 300 \\ &= 35,3 \quad \text{„ } T = 500 \\ &= 37,7 \quad \text{„ } T = 1000. \end{aligned}$$

Man erkennt deutlich hieraus die Regel von Le Chatelier-Forcrand, wonach der Wert des Ausdruckes $\frac{Q'}{T}$ für die verschiedensten Gase in der Gegend von 33 liegt, jedoch mit dem Unterschiede, daß

der bisher rein empirische Coefficient ca. 33 eine einfache Bedeutung gewonnen hat und daß die Gültigkeit der Regel auf ein mittleres, allerdings ziemlich weites Temperaturintervall beschränkt wird. Für Calciumkarbonat beträgt der Quotient denn auch, im Widerspruch mit obiger Regel und im Einklang mit unserer Theorie 38,6 (s. w. u.).

2. Dissociation des Ammoniumhydrosulfids. Wir berechnen hier die Molekularwärme dieser Substanz nach Kopp für $T = 300$ zu 19,1 und setzen andererseits die Molekularwärme von Ammoniak 9,5, von Schwefelwasserstoff 8,5. Die Dissociationswärme bei konstantem Druck beträgt für Zimmertemperatur 22800, sodaß wir erhalten

$$Q' = 21900 + 7,0 T - 0,013 T^2.$$

Bezeichnen wir mit P den Dissociationsdruck, so wird

$$\frac{1}{2} \log K = \log \frac{P}{2} = -\frac{2396}{T} + 1,75 \log T - 0,0014 T + 3,15;$$

bei $T = 298,1$ wird der Dissociationsdruck 0,661 Atm.; aus obiger Gleichung berechnet sich dafür die Temperatur 318. Rechnen wir mit der Näherungsgleichung

$$\log \frac{P}{2} = -\frac{11400}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,15,$$

so berechnet sich eine Temperatur von 312. Da die Bestimmung des Coefficienten von T , wie schon öfters erwähnt, ziemlich unsicher ist und da die in der Handhabung sehr viel bequemere Näherungsformel, die wir aus Gleichung (36) erhalten, indem wir

$$Q_0 = Q' \quad \text{und} \quad \Sigma(n\beta_0 + \nu\beta) = 0$$

setzen, nur wenig verschiedene Werte liefert, so wollen wir die folgenden Beispiele danach berechnen.

3. Dissociation des Calciumcarbonats. Der Dissociationsdruck p der Kohlensäure folgt hier

$$\log p = -\frac{42500}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,2;$$

für $p = 1$ berechnet sich daraus eine Temperatur von 1091, während Le Chatelier 1100 und neuerdings Brill¹⁾ 1098 fand.

4. Dampfspannung von Natriumphosphat. Frowein²⁾ findet für die Dampfspannung des Salzes $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ bei

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 45 (1905) 275.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1 S. 362 (1867).

$T = 283,8$ die Dampfspannung zu 0,00842 Atm.; die Hydrationswärme ist, in Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Werten, berechnet aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur 2244 und die Dissociationswärme $2244 + 10586 = 12830$. Es wird also

$$\log p = -\frac{12830}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,7,$$

woraus sich für den obigen Druck eine Temperatur von 279° (anstatt 284) berechnet. Da auf dem Gebiete der Dissociation kristallwasserhaltiger Salze sehr viele und genaue Messungen vorliegen, so würde eine Untersuchung der specifischen Wärmen der in Betracht kommenden Salze behufs Prüfung der genaueren Formel (36) sehr erwünscht sein.

5. Bestimmung der Stabilität chemischer Verbindungen.

Die Frage, ob bei gegebenen Versuchsbedingungen eine chemische Verbindung sich in merklichen Beträgen bilden kann, ist identisch mit derjenigen nach ihrer Stabilität. Diese Frage läßt sich aus den hier abgeleiteten Formeln mit Hülfe der Wärmetönungen beantworten; da nun in der Regel bei bestimmten Versuchsbedingungen die chemischen Verbindungen entweder sehr stabil oder sehr instabil sind, indem, zumal bei niedrigen Temperaturen, bekanntlich chemische Gleichgewichte, bei denen sämtliche Komponenten in merklichen Konzentrationen koexistieren, immerhin zu den Ausnahmen gehören, so werden unsere Formeln selbst in der angenäherten Form meist eine hinreichend bestimmte Antwort geben können. Wir sahen oben schon, daß z. B. Ammoniak, das unter Volumverdoppelung bei konstantem Druck dissociiert, trotz seiner nicht unbeträchtlichen Verbindungswärme schon bei mäßig gesteigerten Temperaturen instabil ist. Ozon muß, weil es eine negative Bildungswärme besitzt und ebenfalls unter Volumzunahme dissociiert, bei niederen Temperaturen gänzlich instabil sein und erst bei sehr hohen Temperaturen in merklicher Menge neben gewöhnlichem Sauerstoff koexistieren können. Die Halogenwasserstoffsäuren dissociieren ohne Volumänderung; hier entspricht demgemäß einer merklichen Bildungswärme auch, wenigstens bei niederen Temperaturen, eine weitgehende Stabilität (HCl, HBr); Jodwasserstoff hingegen, das sich aus seinen Komponenten im Gaszustande ohne merkliche Wärmetönung bildet, gelangt schon bei

niederen Temperaturen in das Gebiet eines ausgesprochenen Gleichgewichts. — Offenbar liegt die Aufgabe vor, die gesamte Chemie vom Standpunkte der Thermochemie neu zu bearbeiten.

Mancherlei Aufschlüsse dürften insbesondere auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen zu erwarten sein, woselbst die Stabilitätsfragen bekanntlich bisher fast gänzlich im Dunkel sich befanden. Da Dank der Bestimmungen der Verbrennungswärme die Thermochemie der organischen Verbindungen sehr genau bekannt ist, so scheint eine eingehende Untersuchung der Stabilitätsfragen ermöglicht.

Um nur einige Beispiele zu erwähnen, so sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Bildung gasförmigen Aethylacetats und Wassers aus Alkoholdampf und Essigsäuredampf ohne erhebliche Wärmetönung erfolgt. Es muß sich daher, da die Reaktion ohne Volumänderung vor sich geht, analog wie beim Jodwasserstoff ein Gleichgewicht herstellen, an welchem sämtliche Komponenten in merklichen Konzentrationen teilnehmen. Da die Dampfspannungen der vier Substanzen nicht gar zu sehr verschieden sind, so müssen wir dies Gleichgewicht auch im flüssigen Gemische wiederfinden; dies ist aber bekanntlich der klassische, von Berthelot untersuchte Fall eines chemischen Gleichgewichts.

Für die Bildung von Acetylen aus Kohle und Wasserstoff erhalten wir die Gleichung

$$(a) \quad \log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = \frac{11610}{T} - 0,8,$$

für diejenige des Benzols entsprechend

$$(b) \quad \log \frac{[H_2]^3}{[C_6H_6]} = \frac{3740}{T} + 3,5 \log T + 3,5.$$

Erst bei sehr hohen Temperaturen nimmt in Gleichung (a) die rechte Seite den Wert z. B. 3,0 an, d. h., erst dann wird neben Wasserstoff von Atmosphärendruck 0,1 Volumprozent Acetylen beständig. Dies entspricht offenbar der bekannten Bildung von Acetylen, wenn ein Kohlenlichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt wird. Benzoldampf besitzt hingegen neben Wasserstoff und festem Kohlenstoff überhaupt „keine merkliche Existenzberechtigung“.

Multiplizieren wir Gleichung (a) mit 3 und subtrahieren davon (b), so wird

$$\log \frac{[C_6H_6]}{[C_2H_2]^3} = \frac{31100}{T} - 3,5 \log T - 5,9;$$

diese Gleichung lehrt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, daß Acetylen, extrem hohe Temperaturen ausgenommen, zu Benzol sich zu polymerisieren vermag.

Gerade das so überaus reichhaltige Gebiet des Gleichgewichts von Kohlenstoff, Wasserstoff und den verschiedenen Kohlenwasserstoffen dürfte ein reiches Anwendungsgebiet unserer Theorie zu liefern geeignet sein.

6. Sublimationsgleichgewicht.

Für die Dampfdruckkurve eines festen Körpers fanden wir früher die Gleichungen

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{(\beta - \beta_0)}{R} T + i + \ln R.$$

Da bei gewöhnlichen Temperaturen die Molekularwärmen des Dampfes und des festen Körpers nicht sehr verschieden sind, so können wir als Näherungsgleichung aufstellen

$$\log p = -\frac{\lambda}{4,571 T} + 1,75 \log T + C,$$

worin λ die Sublimationswärme bei gewöhnlichen Temperaturen bedeutet. Dann wird, genau wie S. 31 für Temperaturen von 300–500° und für $p = 1$ Atm.

$$\frac{\lambda}{T} = 33-35;$$

dies ist aber nichts anderes als die von Forcrand (l. c.) mit vielen Beispielen belegte Regel, wonach obiger Quotient ca. 33 beträgt¹⁾, wenn man für T diejenige Temperatur einführt, für welche der Sublimationsdruck gleich dem Atmosphärendruck wird. Wir erkennen aber zugleich, daß die Gültigkeit dieser Regel, ähnlich wie oben, an ein gewisses Temperaturintervall gebunden und ferner auf Substanzen beschränkt ist, die nicht etwa abnorm große oder abnorm kleine Werte von C besitzen.

1) Forcrand findet mehrfach kleinere Werte (28–30), doch ist zu berücksichtigen, daß er meistens die Sublimationswärme aus der Summe von Verdampfungswärme beim Siedepunkt und Schmelzwärme beim Schmelzpunkt berechnet und für T die Siedetemperatur einführt, wodurch notwendig kleinere Werte als

$\frac{\lambda}{T}$ resultieren müssen.

7. Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt.

Wir fanden früher für die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit

$$(38) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{(\beta - \beta_0)}{R} T + i + \ln R,$$

und für diejenige eines festen Körpers

$$(39) \quad \ln p' = -\frac{\lambda'_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta'_0}{R} T + i + \ln R;$$

der Schnittpunkt beider Kurven, d. h. die Bedingung

$$(40) \quad T_0^2 = \frac{\lambda'_0 - \lambda_0}{\beta_0 - \beta'_0},$$

liefert den Schmelzpunkt.

Nun ist ferner

$$\lambda = \lambda_0 + 3,5 T + (\beta - \beta_0) T^2, \quad \lambda' = \lambda'_0 + 3,5 T + (\beta - \beta'_0) T^2$$

oder, wenn wir mit σ die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt bezeichnen

$$(41) \quad \sigma = \lambda' - \lambda = \lambda'_0 - \lambda_0 + (\beta_0 - \beta'_0) T_0^2$$

und somit wird aus (40) und (41)

$$(42) \quad T_0^2 = \frac{\sigma}{2(\beta_0 - \beta'_0)}.$$

Ferner ist (vergl. Gl. 6a)

$$c_0 = \alpha + \beta_0 T_0; \quad c'_0 = \alpha + \beta'_0 T_0,$$

worin c_0 und c'_0 die Molekularwärme beim Schmelzpunkt bezeichnen, und somit erhalten wir schließlich

$$(43) \quad T_0 = \frac{\sigma}{c_0 - c'_0}.$$

Es muß also, da σ stets > 0 , die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei allen Temperaturen größer als diejenige des festen Körpers sein, z. B. auch beim Schmelzpunkt, auf welchem letzteren Fall Tammann¹⁾ schon hingewiesen hat. Auch die Gleichung (43)

1) Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903. S. 42 ff. — Es sei hier auch noch hervorgehoben, daß erst durch Tammanns Forschungen die Berechtigung erwiesen erscheint, die Dampfspannungskurven von flüssigen bez. amorphen Körpern bis zum absoluten Nullpunkt zu verlängern.

hat Tammann bereits empirisch aufgestellt. Sie stimmt in einzelnen Fällen ziemlich gut (vergl. die Tabelle bei Tammann S. 45), scheint aber in anderen völlig zu versagen. Offenbar müssen eben die höheren Glieder mit T^2 etc. in Gleichung (38) berücksichtigt werden. Tammann zog aus Gl. (43) den gewiß naheliegenden Schluß, daß beim absoluten Nullpunkt häufig die Schmelzwärme verschwindet; wir finden hingegen (vergl. 40 und 42)

$$\lambda'_0 - \lambda_0 = \frac{\sigma}{2}.$$

In ganz ähnlicher Weise bekommen wir für den Dampfdruck zweier verschiedener Modifikationen einer Substanz die Gleichungen

$$(44) \quad \ln p' = -\frac{\lambda'_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta'_0}{R} T + C,$$

$$(45) \quad \ln p'' = -\frac{\lambda''_0}{RT} + \frac{\alpha + R}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta''_0}{R} T + C;$$

die Bedingung

$$\ln p' = \ln p''$$

liefert auch hier den Punkt, woselbst die beiden Modifikationen im Gleichgewichte sich befinden. Da in der Regel die Umwandlungswärmen klein sind, so fallen die spezifischen Wärmen umsomehr ins Gewicht und ich möchte daher, z. B. was die interessante Frage der Umwandlungspunkte der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs anlangt, erst dann die Benutzung obiger bez. durch die höheren Glieder erweiterter Formeln für zulässig halten, wenn genauere Bestimmungen über den Verlauf der spezifischen Wärme, besonders auch bei sehr niedrigen Temperaturen, vorliegen werden. Selbst der Satz, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation bei allen Temperaturen die größere spezifische Wärme besitzt, der sich aus den Gleichungen (38) und (39) bez. (44) und (45) ergibt, kann durch die Glieder mit höheren Potenzen von T in Frage gestellt werden.

Für eine beliebige Reaktion zwischen lauter festen oder flüssigen Substanzen folgt schließlich nach S. 6 und 7

$$(46) \quad Q = Q_0 + \beta T^2, \quad A = Q_0 - \beta T^2$$

und somit für die Umwandlungstemperatur

$$T_0^2 = \frac{Q_0}{\beta}.$$

8. Die physikalischen Gemische.

Ich erwähnte schon oben, daß das in dieser Abhandlung aufgestellte Wärmetheorem keineswegs ausschließlich auf die chemischen Verbindungen beschränkt ist; es ist z. B. auch ohne weiteres auf die physikalischen Gemische verschiedener Substanzen zu übertragen. Ohne hier auf Einzelheiten eingehen zu wollen, sei der allgemeine Gang der Ueberlegungen, die hier anzustellen sein dürften, angedeutet.

Bilden wir aus zwei Flüssigkeiten ein drittes homogenes Gemisch, und bezeichnen wir die Dampfdrucke der beiden reinen Flüssigkeiten mit p_1 und p_2 , diejenigen im Gemisch mit π_1 und π_2 , und bezeichnen wir ferner die Mischungswärme eines Gemisches aus x -Molen der ersten und y -Molen der zweiten Substanz mit $F(x, y)$, so liefert unser Fundamentaltheorem für kleine Werthe von T sofort die Gleichung

$$RT \ln \frac{p_1}{\pi_1} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}; \quad RT \ln \frac{p_2}{\pi_2} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}.$$

Die weitere Behandlung dieser Gleichungen führt dann leicht zur allgemeinen Lösung der Aufgabe, die Dampfdrucke π_1 und π_2 eines Gemisches aus den Werten von C und λ_0 für die einzelnen Bestandteile und aus der Mischungswärme zu berechnen.

Da Gl. (46) ohne Weiteres auf diesen Fall anwendbar ist, so folgt als einfache Bedingung einer „idealen concentrirten Lösung“

$$\beta = 0,$$

die für die Wasser-Schwefelsäuregemische in der That zutrifft¹⁾.

Die Bedingung ferner, daß zwei Gemische der gleichen Komponenten, aber von verschiedener Zusammensetzung, dieselben Dampfdrucke liefern, führt zur Theorie der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten. Der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der einen Komponente eines Gemisches mit der Dampfdruckkurve derselben Komponente im krystallisierten Zustande liefert das Gleichgewicht der Löslichkeit. Der Fall, daß eine Komponente im großen Ueberschuß vorhanden ist, führt dann zur Theorie der verdünnten Lösungen und insbesondere der Verteilung einer Substanz zwischen Lösungsmittel und Gasraum oder auch zwischen

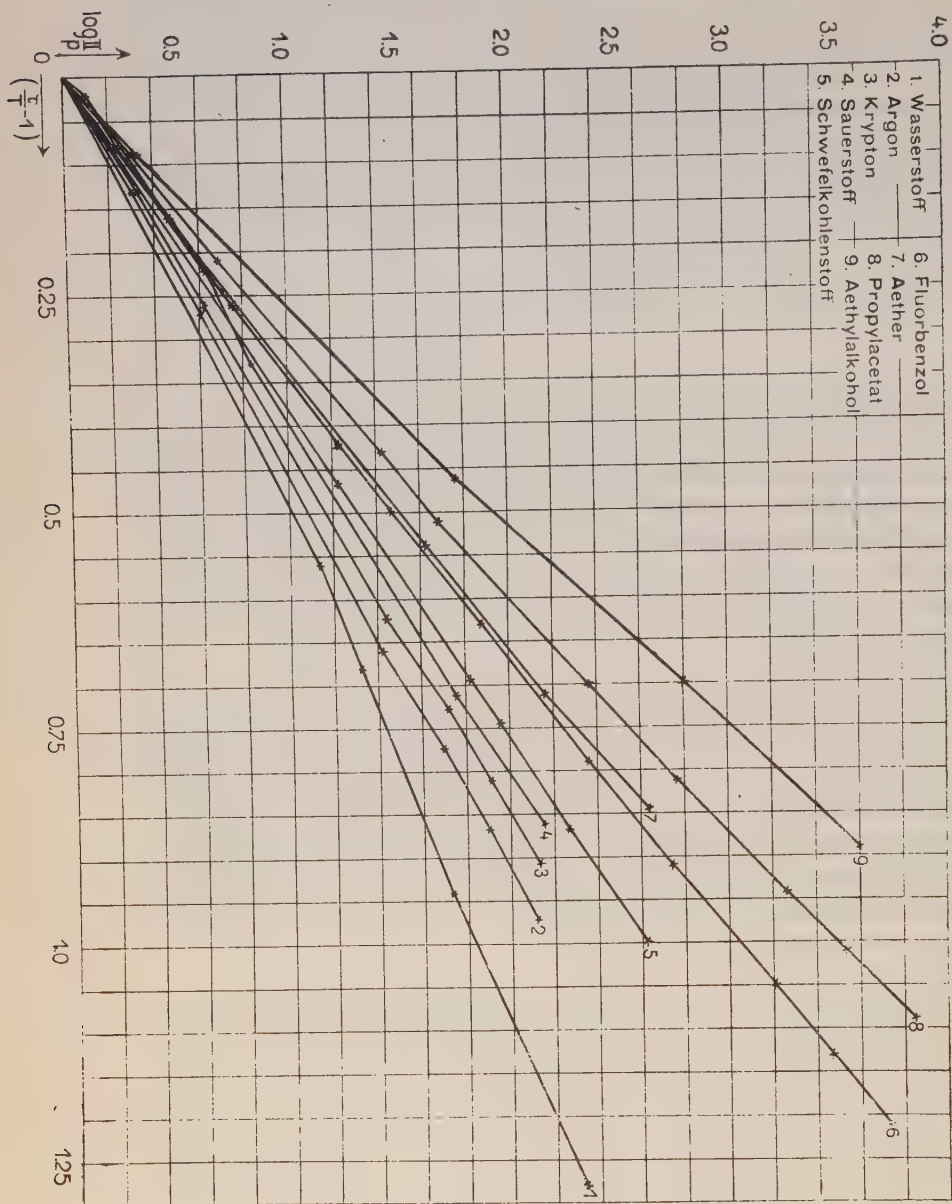
1) Nernst, Wied. Ann. 53 (1894) S. 64.

zwei Lösungsmitteln. In allen diesen Fällen sind die betreffenden Erscheinungen eindeutig bestimmt durch die chemischen Konstanten C der einzelnen Komponenten und durch die Wärmeerscheinungen bei einer einzigen Temperatur, die dann mit Hülfe der specifischen Wärmen für alle Temperaturen gegeben sind.

In experimenteller Hinsicht wird also auch hier das Studium der specifischen Wärmen die dringlichste Aufgabe bilden.

Fassen wir das Ergebnis unserer Betrachtungen zum Schluß kurz zusammen, so läßt sich sagen, daß das Endziel der Thermochemie, nämlich die exakte Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen, erreichbar erscheint, wenn man eine neue Hypothese zur Hülfe nimmt, nach welcher die Kurven der freien und der gesamten Energie chemischer Reaktionen zwischen lauter festen oder flüssigen Körpern sich beim absoluten Nullpunkt der Temperatur tangieren.

Wenn eine exakte Prüfung der Formeln, zu welchen man mit Hülfe obiger Hypothese gelangt, auch zur Zeit mangels hinreichender Daten über die spezifische Wärme bei niedrigen Temperaturen nicht möglich ist, so haben doch schon die in dieser Arbeit entwickelten Näherungsformeln sich in weitem Umfange an der Erfahrung prüfen lassen. Die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Affinität scheinen in den wesentlichsten Zügen klar gelegt zu sein.



Ueber das Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre

Von

K. Schwarzschild.

Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Januar 1906.

I. Inhaltsübersicht.

Die Sonnenoberfläche zeigt uns in Granulationen, Sonnenflecken und Protuberanzen wechselnde Zustände und stürmische Veränderungen. Um die physikalischen Verhältnisse zu begreifen, unter denen diese Erscheinungen stehn, pflegt man in erster Annäherung den räumlichen und zeitlichen Wechsel durch einen mittleren stationären Zustand, ein mechanisches Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre zu ersetzen. Im Vordergrund der Betrachtung stand bisher allgemein das sog. adiabatische Gleichgewicht, wie es in unsrer Atmosphäre herrscht, wenn sie von auf- und absteigenden Strömungen gründlich durchmischt ist. Ich möchte hier auf eine andere Art des Gleichgewichts aufmerksam machen, welche man als „Strahlungsgleichgewicht“ bezeichnen kann. Strahlungsgleichgewicht wird sich in einer stark strahlenden und absorbierenden Atmosphäre einstellen, in welcher die durchmischende Wirkung auf- und absteigender Ströme gegenüber dem Wärmeaustausch durch Strahlung zurücktritt. Ob für die Sonne mehr das adiabatische oder das Strahlungsgleichgewicht gilt, wäre aus allgemeinen Gründen schwer zu entscheiden. Indessen giebt es Beobachtungsdaten, welche ein gewisses Urtheil ermöglichen. Die Sonnenscheibe ist nicht gleichmässig hell, sondern vom Centrum nach dem Rande zu abgetönt. Aus dieser Helligkeitsvertheilung auf der Oberfläche lässt sich unter plausibeln Annahmen zurückschliessen auf die Temperaturvertheilung in der Tiefe. Das Resultat ist, daß das

Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre im Grossen und Ganzen dem Strahlungsgleichgewicht entspricht.

Die Ueberlegungen, die zu diesem Resultat führen, setzen voraus, daß das Kirchhoff'sche Gesetz gilt oder — in andern Worten — daß die Strahlung der Sonnenatmosphäre reine Temperaturstrahlung ist. Sie setzen ferner voraus, daß man beim Eindringen in den Sonnenkörper einer kontinuierlichen Aenderung des Zustandes begegnet und nicht aus einer ziemlich durchsichtigen Chromosphäre diskontinuierlich in eine aus leuchtenden Wolken gebildete undurchsichtige Photosphäre gerät. Vernachlässigt ist die Wirkung der Streuung des Lichts durch Beugung an den Teilchen der Atmosphäre, auf deren Bedeutung Herr A. Schuster¹⁾ aufmerksam gemacht hat, ebenso ist die Refraction vernachlässigt, die H. v. Seeliger²⁾ zur Erklärung der beobachteten Helligkeitsverteilung heranzieht. Auch wird die verschiedene Absorption verschiedener Wellenlängen, die Abnahme der Schwere mit der Höhe und die kugelförmige Ausbreitung der Strahlung nicht berücksichtigt. Die ganze Betrachtung kann daher keineswegs als abschliessend oder zwingend gelten, doch mag sie weiteren Spekulationen einen Anhalt geben, indem sie einen einfachen Gedanken zunächst in einfachster Form ausführt.

2. Verschiedene Arten des Gleichgewichts.

Man bezeichne den Druck mit p , die absolute Temperatur (in Centesimalgraden) mit t , die Dichte mit ϱ , das Molekulargewicht (im Vergleich zum Wasserstoffatom) mit M , die Schwere mit g , die Tiefe in der Atmosphäre (von einem beliebigen Anfangspunkt nach innen gerechnet) mit h . Die Einheiten entnehme man den Verhältnissen, die an der Erdoberfläche bestehn, wähle also als Einheit von p die Atmosphäre, als Einheit von ϱ die Dichte der Luft bei 273° absoluter Temperatur unter dem Druck einer Atmosphäre, als Einheit von g die Schwere auf der Erdoberfläche und als Einheit von h die Höhe der sog. „homogenen Atmosphäre“, welche 8 km beträgt.

Es gilt dann für ein ideales Gas die Beziehung:

$$(1) \quad \varrho t = \frac{p \cdot M}{R} \quad R = 0.106$$

1) Astrophysical Journal, 1905. Bd. 21. pag. 1.

2) Sitzungsberichte der Münchener Akad. d. Wiss., Math.-phys. Classe. 1891. Bd. 21. pag. 264.

und die Bedingung mechanischen Gleichgewichts der Atmosphäre lautet:

$$(2) \quad dp = \varrho g dh.$$

Die Elimination von ϱ aus (1) und (2) ergibt:

$$(3) \quad \frac{dp}{p} = \frac{M}{R} \cdot \frac{g}{t} dh.$$

a) Isothermes Gleichgewicht. Zur allgemeinen Orientierung betrachte man isothermes Gleichgewicht, setze t als konstant voraus. Es folgt dann:

$$(4) \quad p = p_0 e^{\frac{M}{R} \frac{g}{t} h}, \quad \varrho = \varrho_0 e^{\frac{M}{R} \frac{g}{t} h}.$$

Die Schwere g ist auf der Sonne 27.7 mal größer, als auf der Erde, die Temperatur (rund 6000°) etwa 20 mal höher. Es folgt also für ein Gas vom Molekulargewicht der Luft etwa dieselbe räumliche Druckverteilung, wie für Luft auf der Erde. Rechnet man genauer, so findet man eine Zunahme von Druck und Dichte auf das 10-fache für ein Gas vom Molekulargewicht der Luft (28.9) auf je 14.7 km, für Wasserstoff auf je 212 km. Da 725 km auf der Sonne einem Winkelwert von einer Bogensekunde von der Erde aus gesehen entsprechen, so ist klar, daß die Sonne völlig scharf begrenzt aussehen muß.

b) Adiabatisches Gleichgewicht. Wenn eine Gasmasse sich adiabatisch ausdehnt, so gelten die Poisson'schen Beziehungen:

$$(5) \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} \right)^k = \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

wobei p_0 und ϱ_0 irgend welche zusammengehörige Ausgangswerte bezeichnen. Die Größe k , das Verhältnis der spezifischen Wärme, ist für ein 1-atomiges Gas gleich 5/3, für ein 2-atomiges gleich 7/5, für ein dreiatomiges 4/3, und nimmt für mehratomige Gase bis auf 1 ab. Das Gleichgewicht einer Atmosphäre heißt adiabatisch, wenn an jeder Stelle die Temperatur herrscht, welche eine von unten aufsteigende, sich adiabatisch abkühlende Gasmasse an dieser Stelle annehmen würde, wenn also innerhalb der ganzen Atmosphäre die Gleichungen (5) erfüllt sind. Es folgt dann aus (3) durch Einsetzen von (5) und Integration:

$$(6) \quad t - t_0 = \frac{k-1}{k} \frac{Mg}{R} (h - h_0).$$

Die Temperatur ändert sich linear mit der Höhe. Der Temperaturgradient berechnet sich für die Erdatmosphäre zu 1° auf je 100 m, für die Sonne wird er 27,7 mal größer als auf der Erde. Die Temperaturzunahme um einen Grad erfolgt dort also für Luft auf je 3,63 m, für Wasserstoff auf je 52 m. Die Atmosphäre hat eine bestimmte äußere Grenze ($t = \varrho = p = 0$). Die Tiefe einer Schicht von 6000° Temperatur unter der äußeren Grenze beträgt auf der Sonne für Luft 22 km, für Wasserstoff 300 km.

c) Strahlungsgleichgewicht. Wenn man sich vorstellt, daß die äußeren Teile der Sonne einen kontinuierlichen Uebergang zu immer heißeren und dichteren Gasmassen bilden, so kann man nicht unterscheiden zwischen strahlenden und absorbierenden Schichten, sondern hat jede Schicht gleichzeitig als absorbierend und strahlend anzusehen. Wir wissen, daß ein mächtiger Energiestrom, aus unbekannten Quellen im Sonneninnern entspringend, die Sonnenatmosphäre durchsetzt und in den Außenraum dringt. Welche Temperatur würden beim Fehlen durchmischender Bewegungen die einzelnen Schichten der Sonnenatmosphäre annehmen müssen, damit sie einen solchen Energiestrom ohne weitere eigene Temperaturänderung stationär befördern?

Man nehme an, jede Höhenschicht dh der Sonnenatmosphäre absorbiere den Bruchteil $a dh$ der hindurchgehenden Strahlung. Ist E die Emission eines schwarzen Körpers von der Temperatur dieser Höhenschicht und nimmt man das Kirchhoff'sche Gesetz als gültig an, so folgt, daß diese Höhenschicht die Energie $E \cdot a dh$ nach jeder Seite ausstrahlt.

Man betrachte jetzt die Strahlungsenergie A , die durch die Sonnenatmosphäre an irgend einer Stelle nach außen wandert, und die Strahlungsenergie B , die (infolge der Strahlung der weiter außen liegenden Schichten) nach innen wandert.

Man verfolge zunächst die nach innen wandernde Energie B . Geht man um eine unendlich dünne Schicht dh nach innen, so geht von der von außen kommenden Energie B der Bruchteil $B \cdot a dh$ verloren, auf der anderen Seite kommt durch die nach der einen Seite gehende Eigenstrahlung der Schicht dh der Betrag $a E dh$ hinzu, es ergibt sich also im Ganzen:

$$(7) \quad \frac{dB}{dh} = a(E - B).$$

Völlig analog folgt für die nach außen gehende Strahlung:

$$(8) \quad \frac{dA}{dh} = -a(E - A).$$

Indem man sich das Absorptionsvermögen a als Funktion der Tiefe h gegeben denkt, bilde man die über der Tiefe h liegende „optische Masse“ der Atmosphäre:

$$(9) \quad m = \int^h a dh.$$

Dann lauten die Differentialgleichungen:

$$(10) \quad \frac{dB}{dm} = E - B, \quad \frac{dA}{dm} = A - E.$$

Wir fragen nach einem stationären Zustand der Temperaturverteilung. Derselbe ist bedingt durch die Forderung, daß jede Schicht ebensoviel Energie empfängt, als ausstrahlt, daß also gilt:

$$aA + a.B = 2aE, \quad A + B = 2E.$$

Führt man dieser Bedingung entsprechend die Hilfsgröße γ ein durch:

$$A = E + \gamma, \quad B = E - \gamma,$$

so gehn die Differentialgleichungen durch Addition und Subtraktion über in:

$$\frac{d\gamma}{dm} = 0, \quad \frac{dE}{dm} = \gamma$$

und integriert:

$$\gamma = \text{const}, \quad E = E_0 + \gamma m, \\ A = E_0 + \gamma(1 + m), \quad B = E_0 + \gamma(m - 1).$$

Die Integrationskonstanten E_0 und γ wurden dadurch bestimmt, daß an der Außengrenze der Atmosphäre ($m = 0$) keine nach innen wandernde Energie B vorhanden ist und die nach außen wandernde Energie den zu beobachtenden Betrag A_0 hat. Es muß also für $m = 0$:

$$B = 0, \quad A = A_0$$

sein. Hiermit ergibt sich das Resultat:

$$(11) \quad E = \frac{A_0}{2}(1 + m), \quad A = \frac{A_0}{2}(2 + m), \quad B = \frac{A_0}{2}m.$$

Es läßt sich also nur unter Voraussetzung des Kirchhoff'schen Gesetzes die Abhängigkeit der Strahlung E von der über der betreffenden Stelle liegenden optischen Masse ableiten.

Will man die Verteilung von Druck und Dichte, die bei Strahlungsgleichgewicht herrscht, kennen lernen, so hat man im Grunde eine detailliertere Untersuchung nötig, welche die Strahlung in den einzelnen Wellenlängen betrachtet. Es genüge hier für eine erste Uebersicht die Annahme, daß der Absorptionskoeffizient unabhängig von der Farbe und der Dichte proportional sei:

$$(12) \quad a = \varrho k$$

(k eine Constante). Dann folgt:

$$(13) \quad m = \int a \, dh = k \cdot \int \varrho \, dh = \frac{k}{g} \cdot p.$$

Die Strahlung E des schwarzen Körpers ist nach dem Stefan'schen Gesetz:

$$E = c \cdot t^4 \quad (c \text{ eine Constante}).$$

Setzt man für die nach außen gelangende Energie A_0 :

$$A_0 = c \cdot T^4,$$

so ist T das, was man gewöhnlich als (effektive) Temperatur der Sonne angiebt. Es ist rund $T = 6000^\circ$. Für Strahlungsgleichgewicht gilt dann nach (11):

$$(14) \quad t^4 = \frac{1}{2} T^4 \left[1 + \frac{k}{g} p \right].$$

Unter Einführung der an der äußeren Grenze der Atmosphäre herrschenden Temperatur $\tau \left(= \frac{T}{\sqrt[4]{2}} \right)$ kann man dafür auch schreiben:

$$(14a) \quad t^4 = \tau^4 \left[1 + \frac{k}{g} p \right].$$

Geht man hiermit in (3) ein, so erhält man:

$$(15) \quad \frac{M}{R} g h = \int \frac{4 t^4 dt}{t^4 - \tau^4} = \tau \left[4 \frac{t}{\tau} + \log \frac{\frac{t}{\tau} - 1}{\frac{t}{\tau} + 1} - 2 \arctan \frac{t}{\tau} \right] + \text{const.}$$

Diese Gleichung giebt die Temperatur als Funktion der Tiefe. Die zugehörige Dichte folgt aus:

$$(16) \quad \varrho = \frac{M}{R} \frac{p}{t} = \frac{M g}{R k} \frac{t^4 - \tau^4}{t \tau^4}.$$

Das nachstehende Täfelchen giebt die Werte, die aus (11), (15)

und (16) folgen, wenn man die Sonnenatmosphäre aus unserer Luft bestehen läßt. Für den Absorptionskoeffizienten der Luft hat man etwa $k = 0,6$ anzusetzen. Aus der Effektivtemperatur $T = 6000^\circ$ folgt für die Temperatur der äußeren Grenze $\tau = 5050^\circ$. Die Tiefe h ist von einer Stelle an gerechnet, an welcher die Temperatur das $1\frac{1}{2}$ fache dieser Grenztemperatur beträgt. Damit sind die Grundlagen der Rechnung gegeben.

Tiefe h	t	m	ρ
$-\infty$	5050°	0.000	0.00
-36.9 km	5060°	0.008	0.02
-19.1	5300°	0.215	0.51
0.0	7570°	4.06	6.8
$+12.0$	10100°	15.0	18.7
$+55.7$	20200°	255.0	159.4

Um die entsprechende Tabelle für eine Atmosphäre aus Wasserstoff zu erhalten, hätte man die Tiefe h mit 14,4 zu multiplizieren, die Dichte ρ einerseits durch 14,4 zu dividieren, andererseits mit einem Faktor zu multiplizieren, der angiebt, um wie viel dieselbe Masse Wasserstoff durchsichtiger ist, als Luft. Die beiden Spalten t und m blieben unverändert.

Man erkennt, daß sich das Strahlungsgleichgewicht mit der Erhebung über die Sonne mehr und mehr dem isothermen Gleichgewicht, welches der Grenztemperatur τ entspricht, nähert und, daß es, wie dieses, theoretisch eine unendliche Erstreckung der Atmosphäre zur Folge hat.

3. Stabilität des Strahlungsgleichgewichts.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich des Temperaturgradienten bei Strahlungs- und bei adiabatischem Gleichgewicht. Ist nämlich der Temperaturgradient kleiner als bei adiabatischem Gleichgewicht, so gerät eine aufsteigende Luftmasse in Schichten, welche wärmer und dünner sind, als sie selbst ankommt, sie erfährt daher einen Druck nach unten. Ebenso erfährt dann eine absteigende Luftmasse einen Druck nach oben. Ein Gleichgewicht mit kleinerem Temperaturgradienten, als das adiabatische, ist daher stabil, umgekehrt eines mit größerem Temperaturgradienten instabil.

Für adiabatisches Gleichgewicht gilt nach (6):

$$\frac{dt}{dh} = \frac{k-1}{k} \frac{Mg}{R},$$

für Strahlungsgleichgewicht nach (15):

$$\frac{dt}{dh} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\tau^*}{t^*}\right) \frac{Mg}{R}.$$

Stabilitätsbedingung ist also:

$$(17) \quad 1 - \frac{\tau^*}{t^*} < 4 \frac{k-1}{k}$$

welche für $k > 4/3$ immer erfüllt ist.

Das Strahlungsgleichgewicht ist demnach überall stabil, so lange das Gas, welches die Atmosphäre bildet, ein-, zwei- oder dreiatomig ist. Für mehratomige Gase würde in tieferen Schichten (von höherer Temperatur t) Instabilität eintreten.

Es wird daher hier die Vorstellung nahe gelegt, daß eine äußere Schale der Sonnenatmosphäre sich in stabilem Strahlungsgleichgewicht befindet, während sich vielleicht in der Tiefe eine dem adiabatischen Gleichgewicht angenäherte Zone auf- und absteigender Ströme erstreckt, die dann zugleich die Entnahme der Energie aus ihren eigentlichen Quellen besorgen wird.

4. Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe.

Jeder Temperaturverteilung längs der Vertikalen in der Sonnenatmosphäre entspricht bei unseren Annahmen eine bestimmte Verteilung der Helligkeit auf der Sonnenscheibe.

Wir hatten früher die Gesamtenergie A betrachtet, die durch die Sonnenatmosphäre nach außen wandert, ohne die einzelnen Bestandteile zu trennen, welche unter verschiedenen Neigungen gegen die Vertikale laufen, und wir hatten den Absorptionskoeffizienten für die Gesamtenergie mit α bezeichnet. Dieses α giebt einen Durchschnittswert aus den für alle möglichen Neigungen gültigen Absorptionskoeffizienten.

Wir wollen jetzt die in einer bestimmten Richtung wandernde Strahlung isoliert betrachten und mit $F(i)$ grade die Strahlung bezeichnen, die sich unter dem Winkel i gegen die Vertikale bewegt. Es bezeichne α den Absorptionskoeffizienten für Strahlung, welche die Atmosphäre normal durchsetzt. Dann ist offenbar $\frac{\alpha}{\cos i}$

der Absorptionskoeffizient für unter dem Winkel i verlaufende Strahlung. Man erhält daher für F in völliger Analogie zu (8) die Differentialgleichung:

$$(18) \quad \frac{dF}{dh} = -\frac{\alpha}{\cos i} (E - F)$$

oder:

$$\frac{dF}{d\mu} = -\frac{1}{\cos i} (E - F),$$

wenn man die Abkürzung:

$$(19) \quad \mu = \int_{-\infty}^h \alpha dh$$

eingführt. Die Integration ergibt für die aus der Atmosphäre austretende Strahlung:

$$(20) \quad F(i) = \int_0^{\infty} E e^{-\mu \sec i} d\mu \sec i.$$

Es läßt sich also $F(i)$ berechnen, sobald man die Temperaturverteilung längs der Vertikalen und damit E als Funktion von μ kennt.

Nun hängt aber μ mit der früher eingeführten optischen Masse m zusammen. Man betrachte die Gesamtstrahlung, die auf ein horizontales Flächenelement ds innerhalb der Atmosphäre von unten auffällt. Dieselbe wird gegeben durch das Integral über die aus allen möglichen Richtungen eintreffende Strahlung:

$$J = 2\pi ds \int_0^{\pi/2} di \sin i \cos i F(i).$$

Die Absorption, welche diese Strahlung innerhalb der Schicht dh erleidet, wird sein:

$$\begin{aligned} dJ &= 2\pi ds \int_0^{\pi/2} di \sin i \cos i F(i) \cdot \frac{\alpha dh}{\cos i} \\ &= 2\pi ds \alpha dh \int_0^{\pi/2} di \sin i F(i). \end{aligned}$$

Der früher verwandte Absorptionskoeffizient für die Gesamtenergie a war definiert durch die Beziehung:

$$\frac{dJ}{J} = adh.$$

Die Vergleichung mit den vorstehenden Formeln ergibt:

$$a = \alpha \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} d i \sin i F(i)}{\int_0^{\pi/2} d i \sin i \cos i F(i)}$$

Wenn $F(i)$ für kleine Neigungen i einigermaßen konstant ist und sich erst für i in der Nähe von 90° rascher ändert — wie das bei der Sonne nach den unten folgenden empirischen Ergebnissen der Fall ist — so erhält man eine Näherung für a , indem man $F(i)$ überhaupt als unabhängig von i betrachtet, und zwar folgt dann durch Ausführung der Integrale:

$$(21) \quad a = 2\alpha.$$

Von dieser Beziehung wollen wir Gebrauch machen. Es ergibt sich aus (9) und (19):

$$m = 2\mu$$

und damit statt (20):

$$(22) \quad F(i) = \int_0^\infty E e^{-\frac{m}{2} \sec i} \frac{dm}{2} \sec i.$$

Es ist also nunmehr $F(i)$ bekannt, sobald E als Funktion der optischen Masse m gegeben ist. Die Funktion $F(i)$ liefert aber auch sofort die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe. Denn die Strahlung, die wir auf der Sonnenscheibe im scheinbaren Abstand r vom Centrum der Scheibe beobachten, hat offenbar die Sonnenatmosphäre unter einem Winkel i durchsetzt, der durch die Gleichung bestimmt wird:

$$(23) \quad \sin i = \frac{r}{R}.$$

Hierbei bezeichnet R den scheinbaren Sonnenradius. Die Verbindung von (22) und (23) liefert zu jedem r die zugehörige Helligkeit F .

Sehr übersichtlich wird der Zusammenhang zwischen der Strahlungsverteilung in der Tiefe E und der Helligkeitsverteilung auf der Oberfläche F , wenn sich E in eine Potenzreihe nach m entwickeln läßt:

$$(24) \quad E = \beta_0 + m\beta_1 + m^2\beta_2 + \dots$$

Dann folgt nämlich sofort aus (22):

$$(25) \quad F = \beta_0 + 2 \cdot 1! \beta_1 \cos i + 4 \cdot 2! \beta_2 \cos^2 i + \dots$$

Läßt sich E als eine Summe gebrochener Potenzen von m darstellen:

$$(26) \quad E = \sum_n \beta_n \cdot m^{\gamma_n},$$

so folgt für F :

$$(27) \quad F = \sum_n \Gamma(\gamma_n) \beta_n (2 \cos i)^{\gamma_n},$$

wo Γ die Γ -Funktion bedeutet. Auch hier ist der Uebergang von E zu F also noch einfach zu bewerkstelligen.

Wir wollen insbesondere betrachten, wie sich die Helligkeitsverteilung bei adiabatischem und bei Strahlungsgleichgewicht stellt.

Für Strahlungsgleichgewicht gilt nach (11):

$$E = \frac{A_0}{2} (1 + m).$$

Daraus folgt nach (24) und (25):

$$F(i) = \frac{A_0}{2} (1 + 2 \cos i)$$

oder, wenn man die Helligkeit im Centrum der Sonnenscheibe ($i = 0$) als Einheit nimmt:

$$(28) \quad F(i) = \frac{1 + 2 \cos i}{3}.$$

Für adiabatisches Gleichgewicht galt die Beziehung (5):

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Wenn wir ferner, wie oben, die Absorption für alle Farben gleich und der Dichte proportional voraussetzen, so besteht zwischen p und m der Zusammenhang (13):

$$m = \frac{k}{g} p.$$

Damit erhält man für E :

$$E = c \cdot t^4 = c_1 p^4 \frac{(k-1)}{k} = c_1 m^4 \frac{(k-1)}{k} \quad 4^*$$

wobei c_1 und c_2 neue Konstante bedeuten. Der zugehörige Ausdruck vom F wird nach (26) und (27):

$$F(i) = c_2 \Gamma \left[4 \frac{(k-1)}{k} \right] (\cos i)^{4 \frac{(k-1)}{k}}$$

oder, wenn man wieder die centrale Helligkeit als Einheit wählt:

$$(29) \quad F(i) = (\cos i)^{4 \frac{k-1}{k}}$$

Die Formeln (28) und (29) sind mit der Beobachtung zu vergleichen. Außer den hier nicht in Frage kommenden spektral-photometrischen Untersuchungen für einzelne Farbengebiete giebt es eine Reihe von Messungen, die mit Thermosäulen und Bolometer angestellt sind und die angeben, wie sich die von allen Wellenlängen zugleich ¹gelieferte Gesamtstrahlung über die Sonnenscheibe verteilt. Herr G. Müller hat diese Messungen in seiner „Photometrie der Gestirne“ pag. 323 zusammengestellt und zu den Mittelwerten vereinigt, die in der zweiten Spalte des unten folgenden Täfelchens angegeben sind. Die theoretischen Werte für Strahlungsgleichgewicht und adiabatisches Gleichgewicht nach den Formeln (28) und (29) sind daneben gesetzt. Für das adiabatische Gleichgewicht ist $k = \frac{4}{3}$ gesetzt, was einem 3-atomigen Gase entspricht. Ein- oder zwei-atomige Gase würden eine noch schlechtere Uebereinstimmung geben und die physikalische Wahrscheinlichkeit spricht gewiß gegen mehr als 3-atomige Gase in den äußeren Teilen der Sonnenatmosphäre.

$\frac{r}{R}$	Messung.	Strahlungsgleichgew.	Adiabat. Gleichgew.
0.0	1.00	1.00	1.00
0.2	0.99	0.99	0.98
0.4	0.97	0.95	0.92
0.6	0.92	0.87	0.80
0.7	0.87	0.81	0.71
0.8	0.81	0.73	0.60
0.9	0.70	0.63	0.44
0.96	0.59	0.52	0.28
0.98	0.49	0.47	0.20
1.00	(0.40)	0.33	0.00

Man sieht, daß das Strahlungsgleichgewicht die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe so gut darstellt, als beiden vereinfachten Voraussetzungen, unter denen hier gerechnet worden ist, erwartet werden kann, daß das adiabatische Gleichgewicht hingegen ein ganz anderes Aussehn der Sonnenscheibe zur Folge hätte. Damit hat die Einführung des Strahlungsgleichgewichts eine gewisse empirische Rechtfertigung gefunden.

Die Zahl und die Dimension der Geschmacksknospen der Papilla vallata des Menschen in den verschiedenen Lebensaltern.

Von

Friedrich Helderich.

(Aus dem anatomischen Institut zu Göttingen.)

Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1906 von Fr. Merkel.

Nachdem für das Sehorgan von Merkel und Orr (1) festgestellt worden ist, daß die Stelle des deutlichsten Sehens in der Ausbildung dem übrigen Teile der Netzhaut von einer sehr frühen Zeit an vorseilt, und daß bei der Geburt die Fovea centralis von der Mitte des Sehnerveneintritts ebensoweit, wie beim Erwachsenen entfernt ist, „also ein Wachstum zwischen diesen beiden Punkten im späteren Leben nicht mehr stattfindet“, nachdem ferner durch die Untersuchungen von Retzius und von Siebenmann (2) für das Gehörorgan festgestellt worden ist, „daß wesentliche Unterschiede im feineren histologischen Bau des inneren Ohres in den verschiedenen Perioden des extrauterinen Lebens fehlen“, und aus der Betrachtung der Korrosionspräparate des inneren Ohres hervorgeht, daß die Größe desselben beim Neugeborenen fast genau die gleiche ist wie beim Erwachsenen, und endlich Merckels Untersuchungen (3) die frühzeitige Vollendung des Wachstums auch der Lamina cribrosa gelehrt haben, lag es nahe, auch für das Geschmacksorgan Untersuchungen über seine Ausbildung in den verschiedenen Lebensaltern anzustellen.

Hier liegen nun die Verhältnisse insofern etwas ungünstiger, als die Endapparate des Geschmacksorganes auf einen ungleich größeren Raum verteilt sind, und es hierdurch fast zur Unmöglichkeit wird, ihre Gesamtzahl zu bestimmen. Da aber in den Wall-

papillen der Zunge die Geschmacksknospen in größerer Anzahl vorkommen und gerade die Wallpapillen leicht zu untersuchende und auch vergleichbare Gebilde sind, dürfte es unbedenklich sein, die für diese gewonnenen Resultate als für das ganze Geschmacksorgan gültige anzusehen.

Genau Zählungen der Geschmacksknospen an den Papillae vallatae des Menschen sind, soweit meine Kenntnis der Literatur reicht, bisher überhaupt noch nicht vorgenommen worden. Es handelte sich bisher immer um Schätzungen, deren Resultate außerordentlich weit auseinander gehen. W. Krause (zit. nach Kallius (4)) gibt die Zahl der Geschmacksknospen einer Papilla vallata auf 2500 an, während van Wyss (5) für eine Papille mittlerer Größe etwa 400 annimmt. Graberg (6), der sich eingehender mit dem Geschmacksorgan beschäftigt hat, schätzt die Gesamtzahl der in einer Papilla vallata des erwachsenen Menschen sich befindenden Geschmacksknospen auf „höchstens 100–150“, bemerkt aber, daß es ganz große individuelle Verschiedenheiten hinsichtlich der Zahl gibt, und daß die Gesamtzahl auf 50–40 heruntergehen könne.

Die großen Differenzen in den Angaben der verschiedenen Autoren machten es von vornherein nötig, um zu einwandfreien Resultaten zu kommen ein möglichst großes Material zu untersuchen. Es standen mir die Zungen von 41 Individuen zur Verfügung, von denen ich, da ich mich nur auf gut entwickelte Papillen beschränkte, 111 Papillen gewann. Diese verteilten sich dem Alter nach folgendermaßen:

	Neugeborenen	1 Individ.	3 Papillen	
2 Tage	2	"	3	"
1 Monat	1	"	4	"
6 Monate	1	"	4	"
7 "	1	"	3	"
9 "	5	"	14	"
10 "	1	"	1	"
11 "	2	"	4	"
1 Jahr	7	"	16	"
1 ¹ / ₄ "	3	"	5	"
1 ¹ / ₂ "	1	"	4	"
2 Jahre	2	"	5	"
2 ¹ / ₂ "	4	"	8	"
3 "	2	"	8	"
4 "	1	"	2	"
8 "	1	"	3	"
9 "	1	"	2	"

10 Jahre	1 Individ.	3 Papillen
14 "	1 "	2 "
16 "	1 "	5 "
20 "	2 "	12 "

Das Material stammt von pathologischen Sektionen, ist also für die feinere histologische Untersuchung nicht ganz einwandsfrei. Es wurde fixiert in Formal, Müllerformol und Zenkerscher Flüssigkeit. Die Papillen bettete ich in Paraffin ein (die geringe Schrumpfung, welche Paraffineinbettung mit sich bringt, war vielfach der Untersuchung förderlich) und ließ Serien in einer Schnittdicke von 10μ schneiden. Als Schnittrichtung wählte ich die Richtung senkrecht zur Längsaxe der Papille, da hierbei die Knospen meist längs getroffen wurden. Gefärbt wurden die Schnitte mit Hämatoxylin und Orange.

Ich zählte nun die in den Schnitten sichtbaren Geschmacksknospen, und zwar alle ohne Ausnahme, mochten sie nun gerade in der Mitte getroffen oder nur eben angeschnitten sein. Da die Geschmacksknospen eine viel größere Dicke (im Mittel etwa 40μ) als die Schnitte haben, kehrte natürlich ein und dieselbe Knospe in einer Anzahl aufeinander folgender Schnitte wieder, wurde also mehrfach gezählt. Diese relativen Zahlen erwiesen sich als nicht vergleichbar, denn einmal ist auch die Dicke der Knospen individuell sehr verschieden, zum andern aber war die Differenzierung in den Knospen einzelner junger Individuen oft nur wenig vorgeschritten, so daß es unmöglich wurde, die äußersten Schnitte einer Knospe zu erkennen. So wurde es nötig, zu versuchen für jede einzelne Papille die absolute Zahl der Knospen zu bestimmen. Hierfür sind zwei Wege möglich. Entweder man mißt die Dicke der Knospen und berechnet daraus in wieviel Teile eine solche durch Schnitte einer bestimmten Dicke zerlegt werden muß. Ist z. B. die Knospe 40μ dick und haben die Schnitte eine Dicke von 10μ , so wird die Knospe in mindestens vier höchstens fünf Teile zerlegt werden, vorausgesetzt daß die Schnittrichtung der Längsaxe der Knospen parallel ist. Hiernach müßte also 4,5 der Divisor sein, durch den die durch Zählung gefundene Anzahl der Knospen dividiert werden muß, um die wirkliche Zahl der Knospen in einer Papille zu berechnen. Oder aber man bestimmt direkt am Präparat, an einer Reihe, in mehreren aufeinanderfolgenden Schnitten mit Sicherheit wieder aufzufindender Knospen durch wieviel Schnitte man jede einzelne verfolgen kann, und benutzt diese Zahl resp. den Mittelwert als Divisor. Der erste Weg erwies sich als sehr unzuverlässig, denn die äußersten Schnitte

aufzufinden gelang auch bei gut differenzierten Knospen nur unvollkommen. Wenn die Dicke der Knospen auch meist 40μ betrug, so konnte doch höchst selten eine Knospe in fünf Schnitten wiedergefunden werden. Außerdem ist die oben erwähnte verschieden weit vorgeschrittene Differenzierung der Knospen eine sehr große und gar nicht zu beurteilende Fehlerquelle hierbei. Auch der zweite Weg ist nicht ganz einwandfrei, da auch in ein und derselben Papille Knospen verschiedener Dicke vorkommen; jedoch ist hier die Fehlerquelle bedeutend geringer. Ich benutzte deshalb zu meinen Untersuchungen den zweiten Weg. Um den durch dieses Verfahren bedingten Fehler möglichst zu reduzieren, stellte ich bei jeder Papille für mindestens 10 Knospen, waren nennenswerte Unterschiede vorhanden, für mindestens 20 Knospen und mehr die Anzahl der auffindbaren Teile fest, in die sie durch das Schneiden zerlegt wurden und benutzte die hieraus sich ergebende Mittelzahl als Divisor.

Die so gewonnenen Resultate sind in den beigegeführten Tabellen zusammengestellt. Es sind in den Tabellen nur 92 Papillen verarbeitet. 19 der Serien waren lückenhaft und wurden deshalb nicht in die Tabellen aufgenommen, wenngleich sie zu den allgemeinen Resultaten mit herangezogen werden konnten. In den Tabellen sind die Papillen dem Alter nach geordnet. Die von ein und demselben Individuum stammenden Papillen folgen aufeinander und sind durch einen Abstand von denen des folgenden Individuums getrennt. In der ersten Spalte der Tabellen ist das Alter des Individuums, von dem die Papille stammt, eingetragen, in der zweiten und dritten Spalte findet sich die durch die Zählung festgestellte Anzahl der Knospenteile und zwar für Papille und Wall getrennt. Die vierte Spalte giebt den in der geschilderten Weise festgestellten Divisor an, die Spalten 5 und 6 bringen als Resultat die absolute Anzahl der Geschmacksknospen jeder Papille, und zwar wieder getrennt für Papille und Wall. Spalte 7 gibt die Anzahl der Schnitte in Papille und im Wall an, in denen sich Knospen vorfanden. Aus ihr ist also die Höhe des Teiles der Papille, welcher Sinnesepithel trägt ersichtlich. In Spalte 8 sind die höchsten Zahlen der Knospen in einem Schnitte angegeben. Aus Spalte 9 ersehen wir die kleinste und die größte Dicke, welche bei der Messung von mindestens 10 oft auch mehr Geschmacksknospen einer Papille gefunden wurde, aus Spalte 10 die hieraus berechnete mittlere Dicke, und aus Spalte 11 die Länge der Knospen. Alle diese Maße sind in μ angegeben. In Spalte 12 endlich haben einzelne Bemerkungen Aufnahme gefunden.

Betrachten wir nun die Tabellen im einzelnen. Hier fallen vor allem die außerordentlich großen Unterschiede in den Ergebnissen auf. So z. B. beträgt die höchste Zahl der für eine Papille berechneten Geschmacksknospen 508 (Pap. No. 17), die geringste Zahl 33 (Pap. No. 24). Diese Unterschiede sind einmal individuelle. So tragen die von einem neun Monate alten Kinde stammenden Papillen No. 22—24 177, 95 und 33 Knospen, während die Papillen No. 25—27 eines gleichaltrigen Kindes 317, 275 und 306 Knospen, also die fast dreifache Zahl aufweisen. Aber auch die Papillen ein und derselben Zunge sind sehr verschieden stark mit Geschmacksknospen besetzt, wie u. a. aus dem Vergleich der Papillen No. 4 und 5 und No. 88 und 89 besonders deutlich zu ersehen ist. Die Unterschiede betragen hier 305 resp. 301. Die Größe der Papillen kommt hierbei nicht in dem Maße zur Geltung, wie man annehmen sollte; oft waren die bestentwickelten Papillen gerade besonders arm an Geschmacksknospen.

Diese großen Schwankungen in der Zahl der Geschmacksknospen, die auch Graberg konstatiert hat, erschweren natürlich die Lösung der Frage ob hinsichtlich der Zahl Altersunterschiede bestehen ungemein. Aus den einzelnen Zahlen ist überhaupt kein Schluß zu ziehen. Man muß vielmehr, um diese großen Unterschiede einigermaßen zu nivellieren, aus einer Anzahl von Einzelzahlen gleichalteriger Papillen für jedes Alter den Mittelwert berechnen. Erst diese Mittelwerte sind mehr oder weniger vergleichbar. Leider standen mir trotz des verhältnismäßig großen Materials nicht genügend gleichalterige Papillen zur Verfügung. Ich war also genötigt, Papillen verschiedenen Alters zu diesen Berechnungen zu vereinigen, und zwar faßte ich die Papillen von Individuen im Alter von 0—11 Monaten (Tab. 1), von 1—3 Jahren (Tab. 2) und von 4—20 Jahren (Tab. 3) zu je einer Gruppe zusammen. Hierbei ergab sich als Mittelwert

für die ersten 11 Monate 241 Geschmacksknospen für eine Papille
für das Alter von 1—3 Jahren 242

"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Diese Zahlen sind, wie ja auch aus den großen Schwankungen der Einzelresultate nicht anders zu erwarten war, nicht gleich; jedoch ist der Unterschied von 28 resp. 27 so gering, daß wir ihn als innerhalb der Fehlergrenze liegend völlig außer Acht lassen können, mithin zu der Annahme berechtigt sind, daß die Papillen verschiedenen Alters eine annähernd gleiche Anzahl von Geschmacksknospen besitzen. Wir sahen, daß Papillen mit ungewöhnlich vielen (Pap. No. 10, 17, 33, 89, 90

u. (a. und solche mit ungewöhnlich wenigen Geschmacksknospen (Pap. No. 5, 16, 24, 47 u. a.) vorkommen. Auch diese verteilen sich annähernd gleichmäßig in den drei Gruppen:

In Tab. 1 (32 Pap.) befinden sich 8 Papillen mit unter 200 Knospen

			17	"	"	200—300	"
			7	"	"	über 300	"
"	"	2 (40 Pap.)	"	"	11	"	unter 200
			20	"	"	200—300	"
			9	"	"	über 300	"
"	"	3 (24 Pap.)	"	"	6	"	unter 200
			15	"	"	200—300	"
			5	"	"	über 300	"

Rechnet man diese Werte, um sie vergleichen zu können für jede Tabelle für die Zahl von 40 Papillen um, so ergeben sich für Tab. 1, Tab. 2 und Tab. 3

10	11	10	Papillen mit weniger als 200 Knospen,
21	20	22	" " 200—300 Knospen und
9	9	8	" " mehr als 300 Knospen,

eine recht bemerkenswerte Uebereinstimmung der drei Altersgruppen, die das vorher gewonnene Resultat zu stützen sehr geeignet ist. Es bleibt nun noch übrig festzustellen, wie sich die Zahl der Geschmacksknospen innerhalb des ersten Lebensjahres verhält. Hierfür ist das mir zur Verfügung stehende Material (32 Papillen in Tab. 1) vielleicht etwas dürftig. Doch läßt sich wenigstens daraus ersehen, daß auch bei der Geburt Mittelzahlen wie 230 in Papille No. 1 und 246 in Papille No. 2 vorkommen, und daß auch sehr hohe Zahlen wie 385 in Papille No. 4 erreicht werden. Eine nennenswerte Zunahme der Geschmacksknospen dürfte also auch während der ersten Monate nach der Geburt nicht statthaben. Ich glaube daher auf Grund des vorgelegten Materials zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß eine erhebliche Zunahme der Geschmacksknospen der Papilla vallata und mithin wohl auch des gesamten Geschmacksgorgans nach der Geburt nicht mehr erfolgt, daß also auch dieses Sinnesorgan bei der Geburt in seinen wesentlichen Teilen fertig ist.

Ich habe in meiner bisherigen Betrachtung die in Spalte 6 der Tabellen aufgeführten Zahlen der Geschmacksknospen, die sich im Wall der betreffenden Papille vorfanden nicht erwähnt. Dies geschah deshalb, weil diese Zahlen so außerordentlich schwankend sind, daß es sicherlich zu ganz falschen Resultaten führen würde, wollte man sie irgendwie rechnerisch verwerten. Eine sehr große

Anzahl von Papillen, die eine normale oder sogar abnorm große Menge von Knospen tragen, entbehren diese im Wall völlig. In andern Fällen aber trägt der Wall fast ebensoviel Knospen wie die Papille. Daß Tab. 3 eine verhältnismäßig große Zahl gut besetzter Wälle aufweist, dürfte daher mehr dem Zufall als dem vorgeschrittenen Alter der in dieser Tabelle zusammengestellten Papillen zuzuschreiben sein; jedenfalls halte ich es für zu gewagt, hieraus auf eine Zunahme der Geschmacksknospen schließen zu wollen.

Wie verhält sich nun die Größe (Länge und Dicke) der Geschmacksknospen mit zunehmendem Alter? Die Länge der Knospen ist ebenfalls individuell sehr verschieden; sie schwankt zwischen 54μ und 80μ . Altersunterschiede aber fanden sich auch hier nicht. Auch die Dicke der Knospen ist sehr variabel und zwar nicht nur individuell, wobei die äußersten Grenzen in 20μ und 58μ gegeben sind, sondern auch innerhalb der einzelnen Papillen, wo in einem Falle die Differenz 22μ betrug. Berechnen wir auch für die Dicke den Mittelwert für jede der drei Altersgruppen, so ergibt sich hier die bemerkenswerte Tatsache, daß die Dicke für das erste Lebensjahr nur 35μ beträgt, während für das Alter von 1—3 Jahren und das Alter von 4—20 Jahren die Knospen im Mittel 41μ dick sind. Hier haben wir also eine mit Sicherheit nachweisbare Zunahme der Dicke mit zunehmendem Alter, die allerdings schon am Ende des ersten Lebensjahres, z. T. schon nach neun Monaten ihr Ende erreicht, wie aus Spalte 10 der Tab. 1 direkt zu ersehen ist. Ob diese Dickenzunahme nur einer Vermehrung der Stützelemente zuzuschreiben ist, oder auch die Geschmackszellen selbst zahlreicher werden, das ließ sich bei der Beschaffenheit meines Materials nicht feststellen. Ich erwähne nur, daß die Differenzierung der Elemente der Geschmacksknospen in dieser Zeit noch nicht vollendet schien.

Zum Schlusse entledge ich mich gern der angenehmen Pflicht, Herrn Geh.-Rat Merkel sowie Herrn Professor Kallius für die liebenswürdige Ueberlassung des Materials und das große Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, bestens zu danken.

Tabelle 1.

No.	1. Alter	2. Papille	3. Wall	4. Divisor	5. Resultate Pa- pille	6. Wall	7. Schnitte	8. Höchste Zahl in einem Schnitte	9. Dicke	10. Mittlere Dicke	11. Länge	12. Bemer- kungen
							P. W.	P. W.	μ	μ	μ	
1.	Neugeb.	574	—	2.5	230	—	43 —	12 —	24—40	31	72	
2.	Neugeb.	614	—	2.5	246	—	48 —	24 —	22—40	29	72	
3.	2 Tage	168	110	2.5	67	44	25 19	14 9	20 - 40	28	60	
4.	2 Tage	895	24	2.5	358	10	43 10	45 5	22—40	30	66	
5.	2 Tage	122	56	2.5	49	22	31 19	11 6	22—40	30	60	
6.	1 Monat	627	23	2.6	241	9	36 9	30 3	28—40	35	72	
7.	1 "	660	28	2.6	254	11	37 7	29 6	28—40	33	70	
8.	1 "	749	19	2.6	288	7	25 4	36 9	32—40	36	70	
9.	6 Monate	937	—	3.3	284	—	59 —	33 —	28—40	36	72	
10.	6 "	1154	246	3.0	385	82	53 30	42 15	28—40	36	72	
11.	6 "	895	—	2.9	310	—	38 —	49 —	32—42	36	72	
12.	7 "	860	—	3.0	287	—	36 —	29 —	30—40	36	72	
13.	7 "	1124	—	3.0	375	—	38 —	31 —	34—40	38	76	
14.	7 "	860	95	3.0	287	32	43 —	29 9	32—40	36	72	
15.	9 "	339	—	1.5	226	—	54 —	13 —	32—40	36	70	sehr wenig different.
16.	9 "	74	—	1.5	50	—	26 —	24 —	30—40	36	70	
17.	9 "	1270	104	2.5	508	42	49 32	44 14	22—36	28	54	
18.	9 "	737	—	2.5	295	—	40 —	35 —	22—40	30	54	
19.	9 "	623	—	3.0	208	—	49 —	23 —	36—50	40	60	
20.	9 "	875	—	3.2	273	—	37 —	48 —	30—50	42	60	
21.	9 "	752	20	3.0	251	7	36 9	44 4	32—50	40	60	
22.	9 "	353	—	2.0	177	—	89 —	9 —	26—34	29	60	
23.	9 "	190	31	2.0	95	16	31 14	10 4	24—36	29	60	
24.	9 "	65	—	2.0	33	—	16 —	7 —	22—34	28	60	
25.	9 "	1046	—	3.3	317	—	52 —	40 —	30—40	36	60	
26.	9 "	907	—	3.3	275	—	63 —	25 —	36—46	40	62	
27.	9 "	1134	—	3.7	306	—	97 —	30 —	38—44	41	62	z. T. quer.
28.	10 "	781	140	3.0	260	47	35 21	45 13	36—50	43	56	wenig diff.
29.	11 "	536	—	3.0	179	—	56 —	17 —	38—50	43	68	
30.	11 "	543	—	3.0	181	—	32 —	30 —	40—50	43	66	
31.	11 "	595	—	2.8	213	—	41 —	23 —	36—44	42	70	
32.	11 "	605	—	3.0	202	—	55 —	22 —	38—44	40	70	

Tabelle 2.

No.	1. Alter	2. Papille	3. Wall	4. Divisor	5. Resultate Pa- pille	6. Wall	7. Schnitte	8. Höchste Zahl in einem Schnitte	9. Dicke	10. Mittlere Dicke	11. Länge	12. Bemer- kungen
33.	1 Jahr	1276	--	3.0	425	—	P. W.	P. W.	μ	μ	μ	viele schräg. z. T. schräg.
34.	1 "	760	—	3.0	253	—	62 —	33 —	36—42	38	70	
35.	1 "	1083	45	4.0	271	11	38 15	60 7	30—40	38	70	
36.	1 "	563	—	2.5	225	—	37 —	25 —	24—32	30	70	
37.	1 "	1242	—	4.0	311	—	59 —	33 —	36—42	40	70	
38.	1 "	519	9	3.0	173	3	46 3	11 4	36—42	40	70	
39 ¹) a.	1 "	967	—	3.0	322	—	57 —	34 —	38—42	40	65	
b.		343			114		49 —	19 —				
c.		280			93		38 —	12 —				
40 ¹) a.	1 "	908	—	3.2	284	—	36 —	33 —	38—48	44	70	
b.		556			174		45 —	22 —				
41 ¹) a.	1 "	299		3.2	93		35 —	20 —	30—56	43	68	
b.		868			271		55 —	35 —				
42.	1 ¹ / ₄ Jahr	585	61	3.2	182	19	45 14	27 8	38—48	43	68	
43.	1 ¹ / ₄ "	975	161	3.2	305	50	43 34	38 9	30—44	40	68	
44.	1 ¹ / ₄ "	752	155	3.0	251	52	49 32	23 11	30—42	40	60	
45.	1 ¹ / ₄ "	1030	—	3.0	343	—	47 —	44 —	36—46	40	63	
46.	1 ¹ / ₄ "	588	—	2.0	294	—	39 —	31 —	28—32	30	66	
47.	1 ¹ / ₂ "	111	—	3.0	37	—	17 —	12 —	36—44	40	70	
48.	1 ¹ / ₂ "	615	63	3.0	205	21	35 17	36 6	35—44	40	70	
49.	1 ¹ / ₂ "	766	—	3.0	255	—	43 —	22 —	36—44	40	70	
50.	2 Jahre	938	67	3.5	268	16	61 18	27 5	44—56	48	80	
51.	2 "	1013	—	3.5	289	—	52 —	40 —	44—55	48	80	
52.	2 "	1118	29	3.5	319	8	61 12	36 4	40—52	46	80	
53.	2 "	800	43	3.5	229	12	52 16	29 5	42—56	46	80	
54.	2 ¹ / ₂ Jahre	935	103	3.6	260	29	54 22	42 10	38—46	40	72	
55.	2 ¹ / ₂ "	1196	57	3.6	331	16	68 16	39 6	36—58	42	80	
56.	2 ¹ / ₂ "	1342	47	4.0	336	12	58 15	38 4	40—54	44	80	
57.	2 ¹ / ₂ "	1065	144	4.0	266	36	55 20	35 13	38—49	43	70	
58.	2 ¹ / ₂ "	789	122	3.5	225	35	32 22	46 14	38—44	40	70	
59.	2 ¹ / ₂ "	512	265	3.4	151	78	38 33	25 13	38—46	40	70	
60.	2 ¹ / ₂ "	837	199	3.5	239	57	47 37	35 10	36—45	40	72	
61.	2 ¹ / ₂ "	769	299	3.5	220	85	71 66	20 9	38—46	40	72	
62.	3 Jahre	1188	—	3.6	330	—	42 —	40 —	38—48	40	70	
63.	3 "	634	—	3.6	180	—	38 —	25 —	34—48	39	70	
64.	3 "	914	—	3.5	261	—	33 —	30 —	36—46	41	64	
65.	3 "	976	168	3.5	279	48	40 24	53 15	38—46	40	74	
66.	3 "	691	—	3.5	197	—	35 —	39 —	38—48	40	74	
67.	3 "	534	181	3.7	144	50	29 24	41 16	36—49	39	72	
68.	3 "	1065	336	4.0	266	84	49 44	54 18	38—50	42	70	

1) In einem Wall liegende aber gut entwickelte Papillen.

Tabelle 3.

No.	1. Alter	2. Papille	3. Wall	4. Divisor	5. Resultate Pa- pille	6. Wall	7. Schnitte	8. Höchste Zahl in einem Schnitte	9. Dicke	10. Mittlere Dicke	11. Länge	12. Bemer- kungen
69.	4 Jahre	1156	152	3.9	296	39	p. 55 w. 29	p. 37 w. 13	32 - 46	μ 39	μ 80	
70.	4 "	1237	—	4.0	309	—	63 —	49 —	38 - 50	40	74	
71.	8 "	1276	378	4.0	319	95	54 41	56 26	40 - 50	43	70	
72.	8 "	929	330	4.0	232	83	62 47	26 13	40 - 50	43	70	
73.	8 "	1314	231	4.0	329	58	55 28	46 14	38 - 58	40	70	
74.	9 "	1197	584	4.0	299	146	44 44	46 35	30 - 48	40	70	
75.	10 "	1227	429	4.2	292	100	57 44	40 22	36 - 43	40	80	
76.	14 "	723	218	4.0	181	55	48 34	30 15	38 - 43	40	60	
77.	14 "	1158	—	4.0	289	—	63 —	36 —	38 - 44	40	60	
78.	16 "	805	468	4.2	192	111	50 30	26 25	37 - 43	40	60	
79.	16 "	771	—	4.0	193	—	45 —	42 —	36 - 43	40	60	
80.	16 "	1092	544	4.0	273	136	50 49	33 24	37 - 42	41	60	
81.	16 "	1066	791	4.0	267	198	60 59	34 21	36 - 42	40	60	
82.	16 "	1045	—	4.0	261	—	46 —	40 —	38 - 44	40	60	
83.	16 "	1208	309	4.2	288	74	50 40	55 15	38 - 42	40	60	
84.	20 "	2060	1259	7.5	275	167	91 88	53 28	38 - 43	41	75	{ meist quer.
85.	20 "	1093	321	4.0	273	80	71 49	39 17	38 - 42	40	75	
86.	20 "	1096	129	4.0	274	32	76 32	30 9	40 - 50	44	80	
87.	20 "	594	176	4.0	149	44	39 19	26 16	38 - 43	40	68	
88.	20 "	577	432	4.0	144	108	55 48	25 20	38 - 42	40	68	
89.	20 "	1779	166	4.0	445	42	110 53	46 7	37 - 42	41	68	
90.	20 "	1755	445	4.0	439	111	82 46	42 16	38 - 42	40	68	
91.	20 "	1248	—	5.0	250	—	54 —	47 —	38 - 44	40	70	z. T. quer.
92.	20 "	802	—	4.2	191	—	69 —	28 —	40 - 46	42	64	

Literatur.

- 1) Merkel, Fr. und Andrew W. Orr, Das Auge des Neugeborenen an einem schematischen Durchschnitt erläutert. Anatomische Hefte, Abt. 1, Bd. 1.
- 2) Siebenmann, Mittleres und inneres Ohr. Handbuch der Anatomie des Menschen von K. v. Bardeleben. Bd. 8.
- 3) Merkel, Fr., Beitrag zur Kenntnis der postembryonalen Entwicklung des menschlichen Schädels. Beiträge zur Anatomie und Embryologie als Festgabe Jakob Henle zum 24. April 1882 dargebracht von seinen Schülern. Bonn 1882.
- 4) Kallius, E., Geschmacksorgan. Handbuch der Anatomie des Menschen von K. v. Bardeleben.
- 5) V. Wyss, Hans, Die becherförmigen Organe der Zunge. Archiv f. mikr. Anat. Bd. 6, 1870.
- 6) Graberg, John, Beiträge zur Genese des Geschmacksorgans des Menschen. Morphologische Arbeiten von G. Schwalbe. Bd. 8, 1898.
- 7) Derselbe, Zur Kenntnis des cellulären Baues der Geschmacksknospen beim Menschen. Anatomische Hefte, Abt. 1, Bd. 12, 1899.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen. XV

Von

O. Wallach.

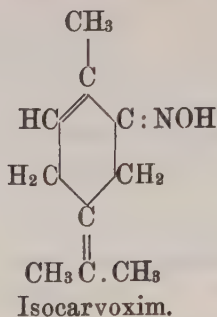
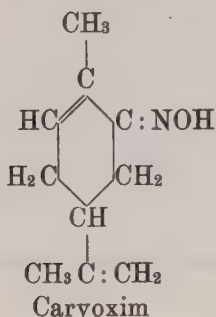
Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Februar 1906.

I. Ueber den Isomerisationsverlauf bei Oximen.

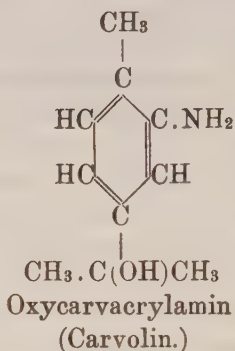
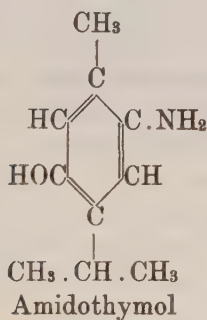
Schon vor längerer Zeit habe ich eine ganze Reihe von Beobachtungen über Isomerisationsvorgänge bei cyclischen Oximen mitgeteilt [Nachr. d. K. Ges. d. W. 1893, 747; 1894, 59, 165; 1900, 241; 1902, 300; 1904, 15]. Jetzt kann man nun innerhalb dieser Verbindungen zwei Gruppen von Vorgängen scharf unterscheiden. In dem einen Fall werden nämlich die cyclischen Oxime in Lactime d. h. innere Anhydride von Säureamiden umgewandelt, in dem anderen Fall entstehen Basen (bezw. Oxybasen). Die erstere Art der Isomerisation entspricht vollkommen der s. g. Beckmannschen Umlagerung bei acyclischen Ketoximen und bildet die Regel. Für die zweite Art der Isomerisation war bis dahin nur ein, allerdings sehr prägnantes Beispiel bekannt: Carvoxim isomerisiert sich zu Amidothymol. Neuerdings habe ich nun gelegentlich einer gemeinsam mit Herrn H. Lautsch ausgeführten Untersuchung ein neues Beispiel für die Umlagerung zweiter Art kennen gelernt und dieses Beispiel scheint mir insofern besondere Wichtigkeit zu besitzen, als es einen deutlichen Fingerzeig giebt, in welcher Weise der Mechanismus der Umlagerungsreactionen sich abspielt.

Das Carvoxim läßt sich, wie man lange weiß, in das isomere sog. Isocarvoxim verwandeln. Dieser Vorgang beruht auf einer einfachen Bindungsverschiebung im Molekül und hat mit den Isomerisationsvorgängen, die hier besprochen werden

sollen, nichts zu thun. Die Constitution der eben genannten Verbindungen läßt sich durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen:



Isomerisiert man nun diese beiden isomeren Oxime mit Hülfe von Säuren so entsteht aus Carvoxim, wie erst schon bemerkt, Amidothymol aus Isocarvoxim aber Oxycarvacrylamin (Carvolin):



d. h. also: es bilden sich aus den bindungsisomeren Oximen zwei Oxy-Basen, welche sich durch die relative Stellung des Hydroxyls unterscheiden.

Zunächst ist der Beweis für die Constitution des Umlagerungsproducts von Isocarvoxim anzutreten, welches zuerst H. Goldschmidt in kleiner Menge unter Händen gehabt und mit dem Namen Carvolin belegt hat, ohne zu einer Vorstellung über den Bau der Verbindung zu kommen.

Das Carvolin ließ sich sofort als eine aromatische Base diagnosticieren, als es mit salpetriger Säure in Umsetzung gebracht wurde: es entsteht dabei eine Diazoverbindung, welche alle für diese Körperklasse so charakteristischen Reactionen aufweist. Der analytischen Zusammensetzung nach mußte die Base weiter als Oxy- oder Ketobase angesprochen werden. Die Reactionen auf

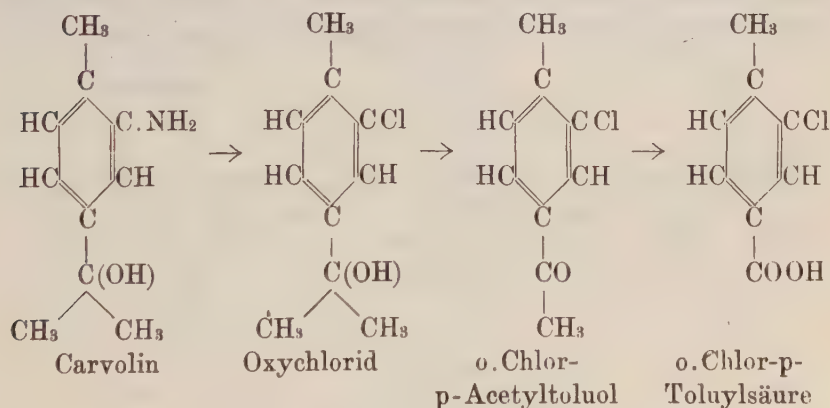
die Ketogruppe versagten: also konnte nur eine Oxybase vorliegen. Die Hydroxylgruppe konnte aber auch nicht im aromatischen Kern stehen, denn die Verbindung erwies sich als unlöslich in Alkalien, somit blieb nur die Stelle aufzusuchen, an welcher das Hydroxyl in eine der Seitenketten eingetreten war.

Die folgenden Abwandlungen brachten darüber Klarheit.

Carvolin wurde in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Cuprochlorid diazotiert. Es fand in normaler Weise der Austausch von NH_2 gegen Chlor statt.

Die entstehende Verbindung hatte die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}(\text{OH})$, siedete bei $245\text{--}249^\circ$ und schmolz bei $50\text{--}51^\circ$. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand daraus ein Keton $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$, Siedepunkt $250\text{--}254^\circ$, Schmelzpunkt $45\text{--}46^\circ$. Aus diesem Abbau ging hervor, daß die Ausgangsverbindung eine Oxyisopropyl-Gruppe $-\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ enthalten haben muß, welche zu COCH_3 aboxydiert worden war. Das weitere Verhalten des gechlorten Ketons, dessen Oxim bei $96\text{--}97^\circ$ und dessen Semicarbazon bei $237\text{--}238^\circ$ schmilzt, bestätigte diese Annahme. Bei der Behandlung mit Hypobromit ging das Keton glatt in die bei $200\text{--}201^\circ$ schmelzende o-Chlor-p-Toluylsäure über. Damit war auch gleichzeitig die ursprüngliche Stellung der Amidogruppe im Carvolin festgelegt, die übrigens auch dadurch bestimmt worden war, daß es gelang Carvolin beim Kochen mit Jodwasserstoff in Carvacrylamin überzuführen.

Die Vorgänge, welche zum Beweis für die Constitution des Carvolins herangezogen wurden, lassen sich durch folgende Formeln klar veranschaulichen:

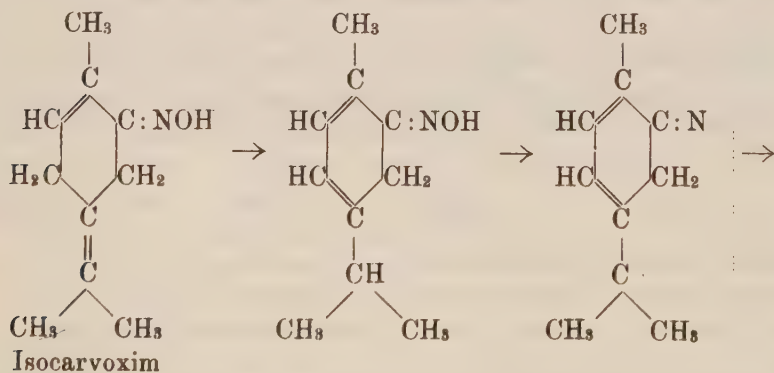


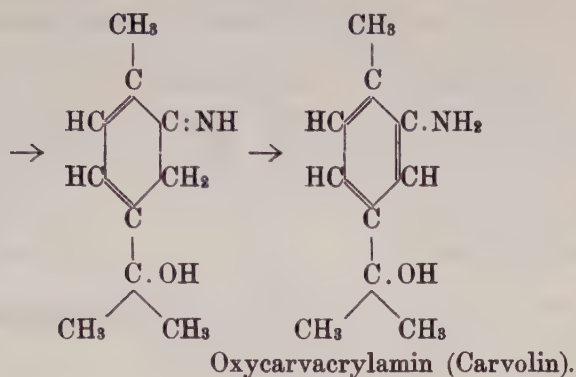
Nachdem nunmehr die Constitution des Carvolins feststeht.

gewinnt die Thatsache Bedeutung, daß nach der Isomerisierung von Isocarvoxim sich die OH-Gruppe in der Seitenkette, nach der Isomerisation von Carvoxim ein Kern befindet, während man bei dem sehr ähnlichen Bau beider Oxime hätte erwarten sollen, daß sie bei der Behandlung mit Säuren dieselben Producte liefern würden.

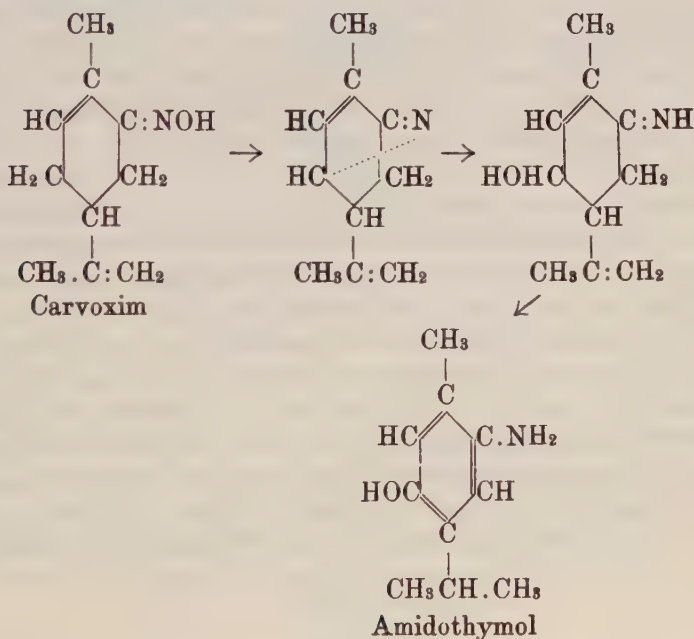
Der verschiedene Umlagerungsverlauf erklärt sich nun aber ganz glatt, wenn man annimmt, daß der Mechanismus der Umlagerung bei Oximen sich immer so abspielt, daß das OH der Oximgruppe: NOH zunächst in Form von Wasser mit einem labilen H-Atom austritt. Dann muß sich ein Kohlenstoff-Stickstoffring bilden. Man weiß nun aber jetzt, daß solche Ringe nicht unter allen Umständen beständig sind, vielmehr sich gern unter Wasseraufnahme lösen. Diese Ringsprengung erfolgt dann natürlich so, daß das unter den gegebenen Bedingungen stabilste System entsteht. Da nun die Oxime nicht zu den in saurerer Lösung stabilen Verbindungen gehören, erfolgt die Ringsprengung unter Wasseraufnahme in anderem Sinne als die Ringschließung erfolgt ist: d. h. die Reaction wird nicht rückläufig, sondern es entsteht ein neues Gebilde.

Ueberträgt man das Gesagte auf die vorhin besprochenen Verhältnisse, so kommt man zu folgender Vorstellung bezüglich des Isomerisationsvorgangs von Isocarvoxim zu Carvolin. Im Isocarvoxim findet erst eine Bindungsverschiebung in bekannter Weise statt. Dann tritt das Oxim-Hydroxyl mit dem tertiär gebundenen H-Atom der Isopropylgruppe als H_2O aus und die hergestellte Stickstoffkohlenstoffbindung wird durch Wasseraufnahme wieder gelöst — aber in anderem Sinne als sie entstanden ist. Der Vorgang wird durch folgende Formelbilder ganz anschaulich:



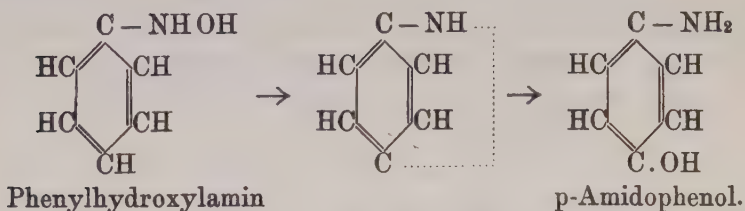


Bei der Isomerisierung des Carvoxim kann nun die intermediäre Stickstoff-Kohlenstoffringbildung nicht nach der Isopropylgruppe hin erfolgen, weil das entsprechende H-Atom fehlt und bei Wasseraufnahme an die Äthylenbindung in der Seitenkette die tertiäre Stelle nicht durch H, sondern durch OH ersetzt wird. Daher tritt der Wasserstoff aus dem Ring aus und bei nachfolgender Ringsprengung tritt OH in den Kohlenstoffring: so entsteht dann, unter gleichzeitig sich abspielender Bindungsverschiebung Amidothymol:

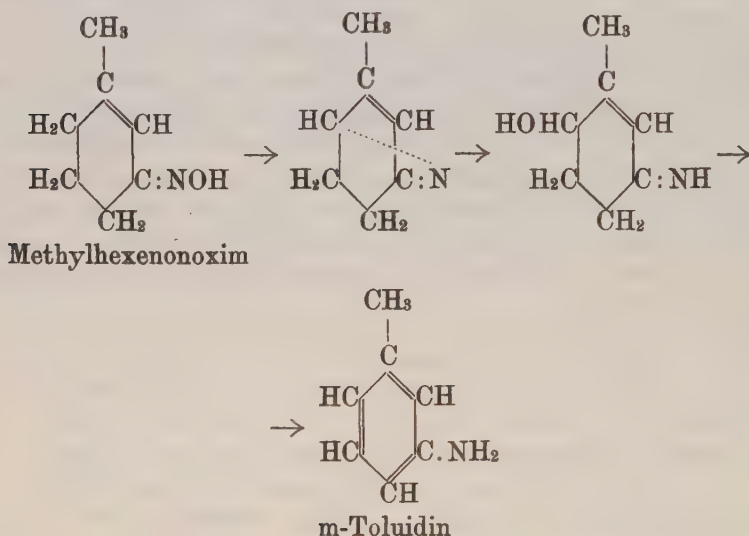


Ein ganz analoges Beispiel von Isomerisation bietet der

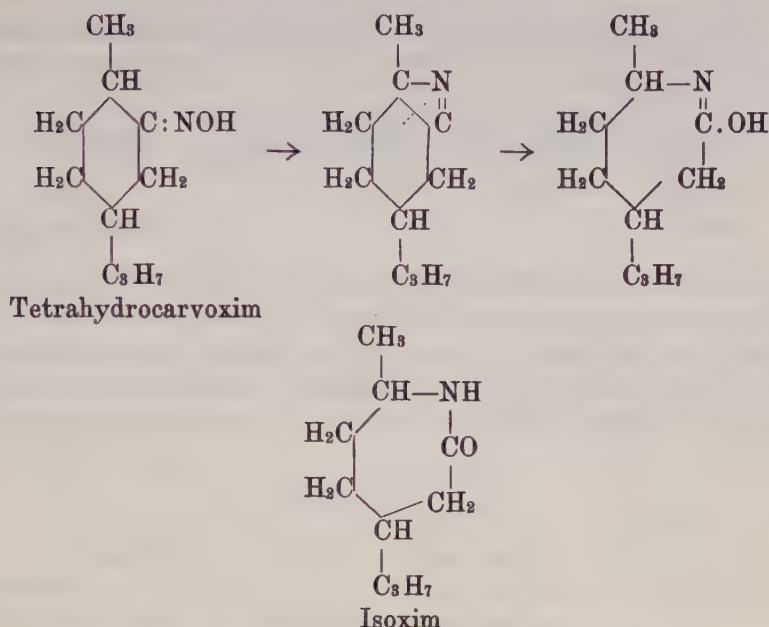
Uebergang von Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol



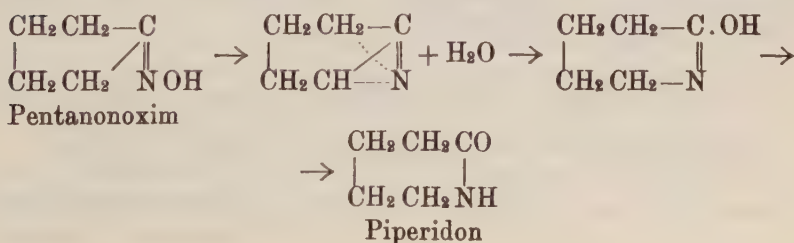
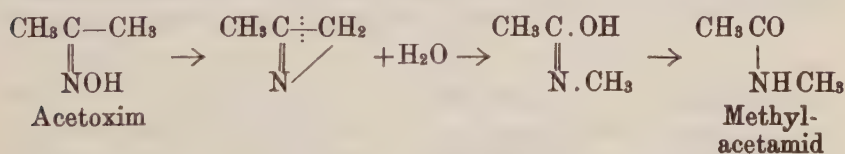
Ferner der von L. Wolff beobachtete Uebergang von Methylcyklohexenonoxim in m-Toluidin:



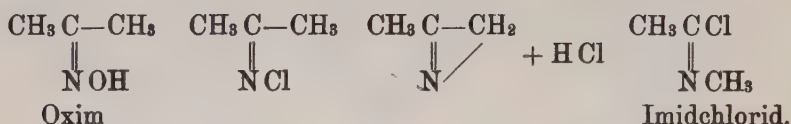
Wenn in den erörterten Fällen der Verlauf der Isomerisation — auch bei den Derivaten des hydrierten Ringsystems — immer als Endproduct zu einer Base der Benzolreihe führt, so erklärt sich das daraus, daß der Benzolkern ein besonders stabiles System vorstellt und er unter den gegebenen Bedingungen entstehen kann. Wo das nicht der Fall ist, sehen wir die Isomerisation sich in anderer Richtung, nämlich nach der Seite der Säureamide abspielen. Das Oxim-Hydroxyl nimmt den zur Wasserbildung nötigen Wasserstoff dann aus möglicher Nähe, also vom benachbarten C-Atom. So vollzieht sich der Vorgang z. B. beim vollkommen hydrierten Carboxim in folgender Weise:



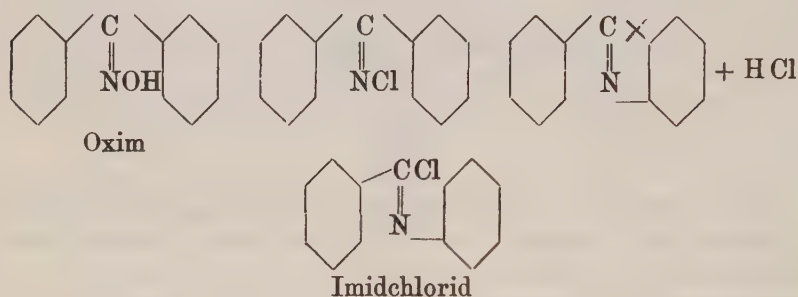
Diese ganze Art der Betrachtung läßt sich nun auch zu einer Erklärung der Vorgänge bei den eigentlichen „Beckmann'schen Umlagerungen“ verwerthen, wo es sich also um den Uebergang von gewöhnlichen Oximen in Säureamide handelt und für die eine einleuchtende Interpretation des Umlagerungs-Mechanismus noch vollkommen fehlt. Man hat hier als erste Phase der Reaction auch die intermediäre Bildung eines Stickstoff haltigen Ringes anzunehmen, der in der zweiten Phase in anderer Richtung als er entstanden ist und zwar unter Bildung eines unter den gegebenen Bedingungen stabileren Systems, wieder gelöst wird. Durch folgende Beispiele wird das erläutert:



Bei den Umlagerungen unter Anwendung von Chlorphosphor wird natürlich statt des Wassers HCl die Ringsprengung übernehmen. Z. B.:

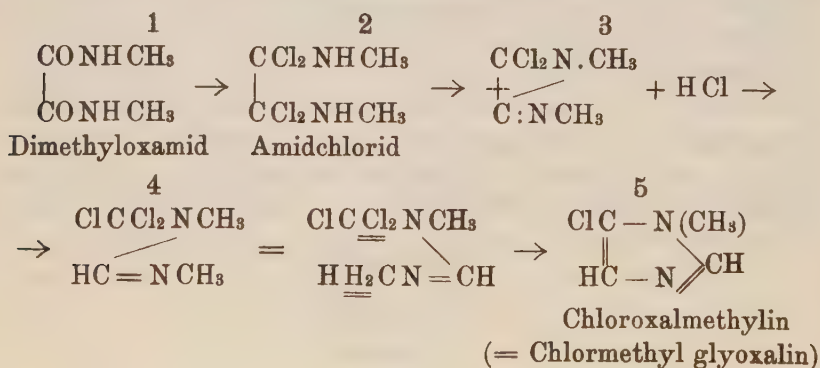


In den vorstehenden Beispielen handelt es sich um intermediäre Bildung eines unbeständigen Dreirings. Bei der Anwesenheit nur aromatischer Radicale wird als einfachster Fall die intermediäre Bildung eines heterocyclischen Vierrings anzunehmen sein, wie folgendes Beispiel erläutert:

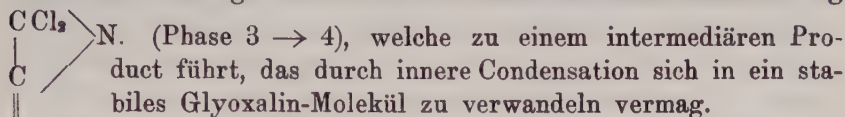


Die intermediäre Ringbildung und damit die Art der Isomerisation wird unter Umständen aber auch etwas abweichend verlaufen können, wie es sich ja grade bei den hydrierten Benzolringen zeigt.

Noch ein ganz anderer nur viel complicierterer Vorgang, nämlich die glatte Ueberführbarkeit von Bialkyloxamiden in Alkylglyoxaline läßt sich, wie ich schon im Jahre 1883 (Ber. chem. Ges. 16, 546) dargelegt habe, in ganz analoger Weise deuten.



Das Wesentliche ist auch hier die Lösung einer vorher bestehenden Kohlenstoffbindung durch HCl in dem Kohlenstoffstickstoffring



II. Ueber isomere Formen des Cyklodimethylhexylamins.

Wenn man Methylhexanon mit Ammoniumformiat bei Gegenwart von Essigsäure oder Ameisensäure umsetzt, so entsteht ein Gemenge stereoisomerer bei 273° siedender secundärer Basen von der Formel



Die isomeren Formen, welche im folgenden als α - und β -Modification unterschieden werden sollen, kann man durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Formiate in Aether trennen.

Die Verbindungen der α -Base zeigen ein stärkeres Lichtablenkungsvermögen als die der β -Base, welch' letztere schwerer in reinem Zustand zu gewinnen sind. Von gut characterisierten Verbindungen und deren Eigenschaften seien hier aufgeführt:

Die Benzoyl-Verbindungen, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CO C}_6\text{H}_5$:

Die α -Modification schmilzt bei 141° und zeigt $[\alpha]_D = -34,65^\circ$.

Die β -Modification schmilzt bei 151° und zeigt $[\alpha]_D = -11,88^\circ$.

Die Nitroso-Verbindungen, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{NO}$:

Die α -Modification schmilzt bei 83—84° und zeigt $[\alpha]_D = -34^\circ$.

Die β -Modification schmilzt gegen 70° und besitzt geringeres Drehungsvermögen.

Das α -Phenylcarbamid $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3)_2\text{NCONHC}_6\text{H}_5$ schmilzt bei 174—176°, die β -Verbindung bei 137—138°. Einen besonders hervorstechenden Unterschied zeigen aber die beiden stereoisomeren Formen der freien Basen in ihrem Verhalten gegen Wasser.

Wenn man ganz trockenes unter Abschluß feuchter Luft über Natrium destilliertes α -Di-Methylhexylamin, das auch bei starken Abkühlen flüssig bleibt, auf Wasser gießt und kräftig umschüttelt, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Diese Krystalle stellen ein Hydrat der Base vor. Dementsprechend wird die Base auch fest, wenn sie an feuchter Luft steht und die

bei 46—48° schmelzenden Krystalle verflüssigen sich wieder, wenn sie im Exsiccator über Schwefelsäure verweilen. Das β -Di-Methylhexylamin zeigt diese Neigung Krystallwasser aufzunehmen durchaus nicht: die Base bleibt in Berührung mit Wasser vollkommen flüssig. Diese Unterschiede bezüglich der Neigung zweier sich so nahestehender geometrisch-isomerer Verbindungen mit Wasser zu krystallisieren, scheint mir um so beachtenswerther zu sein, als man auch sonst schon einige raumisomere Verbindungen kennt, die sich bezüglich ihrer Fähigkeit Hydrate zu bilden, auffallend unterscheiden. So krystallisiert Cis-Terpin mit 1 Mol. Wasser, Trans-Terpin krystallisiert wasserfrei. Weinsäure krystallisiert wasserfrei, Traubensäure krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

Es liegt daher nahe anzunehmen, daß es durch die Art der Raumerfüllung, welche dem Molekül eigen ist, bedingt wird, ob Krystallwasser aufgenommen wird oder nicht.

III. Ueber die einfachsten Methenkohlenwasserstoffe der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyclische Aldehyde.

Die Penten-, Hexen- und Heptenessigsäure, welche ich früher dargestellt und andern Orts [Ann. d. Ch. 323, 159, 314, 157; 343, 51] beschrieben habe, zeigen übereinstimmend die Eigenschaft unter CO_2 -Abspaltung in Methenkohlenwasserstoffe überzugehen, sodaß man in dieser Reaction nunmehr ein bequemes Mittel an der Hand hat, die einfachsten Repräsentanten der wichtigen Methenkohlenwasserstoffe zu bereiten und es läßt sich voraussehen, daß man zahlreiche Homologe in entsprechender Weise wird gewinnen können, wofür nachher auch schon einige Belege gegeben werden sollen.

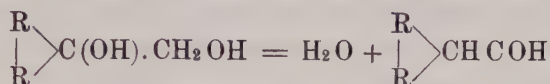
Von den einfachsten Abwandlungsproducten der Methenkohlenwasserstoffe $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{C} : \text{CH}_2$ verdienen im Augenblick das größte Interesse.

1) Die Glycole $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ und

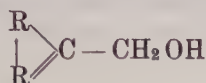
2) Die Nitrosochloride $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} \text{C} \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{NO} \right]_2$

beziehungsweise die analog gebauten Nitrosate u. s. w. Die

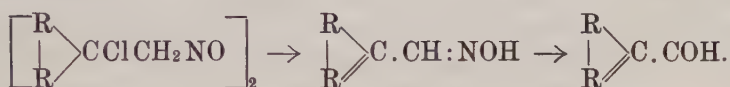
Glycole lassen sich nämlich mehr oder weniger leicht durch Wasserabspaltung in die vollkommen gesättigten Aldehyde verwandeln:



wobei u. A. als Nebenproducte ungesättigte Alkohole



auftreten können, während die Nitrosochloride durch Salzsäure-Abspaltung sich in Oxime ungesättigter Aldehyde verwandeln, die dann leicht in die zugehörigen Aldehyde überführbar sind:

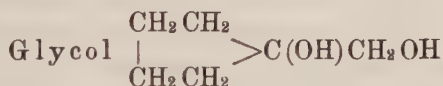


Von beiden Körperklassen waren bisher aber nur sehr wenige Repräsentanten und diese nur sehr oberflächlich bekannt geworden.



Der Kohlenwasserstoff siedet bei 78° – 81° und zeigt $d = 0,78$, $n_D = 1,4355$ bei 19° . Er besitzt einen höchst durchdringenden lauchartigen Geruch, der sich bei der großen Flüchtigkeit des Präparats bei der Darstellung sehr unangenehm bemerkbar macht.

Das bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat entstehende



erstarrt allmählich zu sehr löslichen und schlecht umzukrystallisierenden Krystallen, die nach dem Abpressen bei 39 – 41° schmolzen.



hat einen an Valeraldehyd erinnernden Geruch und seine Dämpfe reizen sehr stark zum Husten.

Das Semicarbazon des Aldehyds schmilzt bei 123–124° und läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

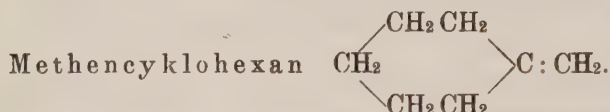
Das Nitrosochlorid des Methencyklopentans bildet sich leicht und zersetzt sich bei etwa 80–81°. Mit Piperidin setzt er sich zu dem gut krystallisierenden Nitrolamin $C_6H_{10}NONC_5H_{10}$ um, das bei 116–117° schmilzt.

Das durch HCl-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid entstehende Oxim, C_6H_8NOH , zeigt keine Krystallisationsneigung. Bei der Umsetzung mit Schwefelsäure liefert es den



der eine nach Benzaldehyd riechende Verbindung vorstellt, dessen Semicarbazon bei 208° schmolz und der bei der Oxydation mit Silberoxyd in die leicht erstarrende zugehörige Penten-Carbonsäure $C_5H_7CO_2H$ vom Schmelzpunkt 119° überzuführen war.

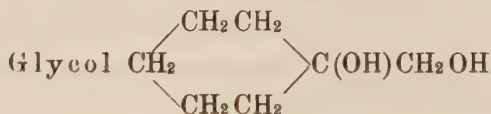
Den eben beschriebenen Aldehyd haben bereits von Baeyer und H. von Lieben bei der Oxydation der Dioxy-Korksäure erhalten, welche dabei intermediär in den Aldehyd der Adipinsäure übergeht (Ber. ch. Ges. 31, 2107). Die von den Genannten für die Cyklopentenverbindungen ermittelten Eigenschaften decken sich vollkommen mit den oben angegebenen.



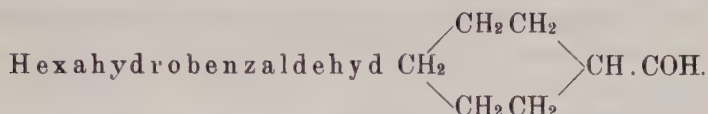
Der Kohlenwasserstoff siedet sehr konstant bei 105–106°, $d = 0,8025$, $n_D = 1,4501$. Er ist unter Mitwirkung von Herrn Stud. Isaac eingehender untersucht worden.

In kleiner Menge haben diesen Kohlenwasserstoff schon Sabatier und Mailhe (Centralbl. 1904, II. 704) bereitet und zwar haben sie ihn aus dem zugehörigen Alkohol ($C_6H_{11} \cdot CH_2OH$) durch Wasserentziehung erhalten, den Alkohol aber aus Trioxymethylen und Hexylmagnesiumchlorid aufgebaut. Sie geben den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs zu 105° und $d = 0,828$ bei 0° an, haben ihn aber nicht weiter untersucht.

Bei der Oxydation mit Permanganat geht das Methencyklohexan in das



über, eine sehr schön krystallisierende Verbindung, die in Aether ziemlich schwer löslich ist und bei 76–77° schmilzt und beim Erwärmen mit Säuren Hexahydrobenzaldehyd liefert.



Diese interessante Substanz haben schon verschiedene Chemiker in Händen gehabt, offenbar aber in so kleiner Menge, daß das chemische Verhalten des Aldehyds nicht ermittelt werden konnte.

Einige, wenn auch sehr spärliche Angaben über die physikalischen Eigenschaften macht Bouveault (Centralbl. 1903, II. 1437). Er gibt den Siedepunkt zu 159° an, $d = 0,945$ bei 0°, den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 176°. Bouveault erhielt den Aldehyd durch Oxydation des zugehörigen Alkohols, den er wiederum durch Reduktion aus Hexahydrobenzoëster bereitete. Sabatier und Mailhe (l. c.) haben den Aldehyd aus Cyklohexylmagnesiumchlorid und Ortho-Ameisensäureester aufgebaut und geben nichts weiter an als den Siedepunkt zu 155,5°.

Der aus dem erst beschriebenen Glycol erhältliche Aldehyd wurde in genügender Menge hergestellt, um nicht nur die physikalischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften etwas genauer studieren zu können.

Der Siedepunkt des Aldehyds ist nicht ganz leicht genau zu bestimmen, weil das Präparat die von den genannten Autoren gar nicht erwähnte Eigenschaft besitzt, sich sehr schnell zu höher siedenden Produkten zu polymerisieren, welche den Siedepunkt durch ihre Gegenwart natürlich beeinflussen. Ein aus dem Semicarbazon mit Hülfe von Oxalsäure frisch regeneriertes Präparat zeigte:

Siedepunkt 161–163°, $d = 0,9263$, $n_D = 1,4495$ bei 19°.

$M = 32,46$ (berechnet für $C_7H_{12}O = 32,41$).

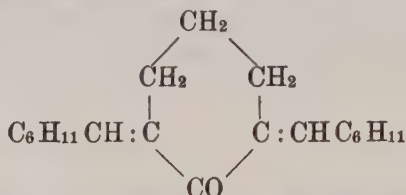
Der Aldehyd riecht ausgesprochen nach Bittermandeln, daneben aber etwas scharf und nicht angenehm.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Aldehyds Ammoniak, so krystallisiert nach einiger Zeit eine Ammoniakverbindung in durchsichtigen Prismen aus, die bei 103–105° unter Gasentwicklung sich zersetzt.

Die Kondensationsfähigkeit der hydrierten Verbindung ist ebenso groß wie die des Benzaldehyds.

1 Mol. Hexanon wurden mit 2 Mol. Hexahydrobenzal-

dehyd vermischt, etwas Alkohol und einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Schon nach wenigen Stunden hat Kondensation stattgefunden und das Kondensationsprodukt scheidet sich freiwillig oder nach Zusatz von etwas Wasser in feinen Nadeln aus, die sich aus verdünntem Methylalkohol gut umkrystallisieren lassen. Der interessanten bei 89—90° schmelzenden Verbindung kommt gemäß der Analyse die Formel



zu. Bemerkenswert ist, daß sie fast ganz farblos ist, während das analoge Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Hexanon eine intensiv gelbe Farbe besitzt. Für das Hervorrufen der Färbung ist also nicht allein die Nachbarschaft zweier Aethylenbindungen zum Carbonyl ausreichend, sondern es spielt dabei auch die Konstitution des Benzolkerns eine entscheidende Rolle [vergl. Nachr. d. G. d. W. 1896, 304].

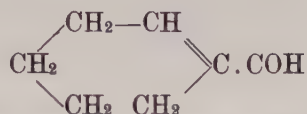
Auch mit Phenylhydrazin kondensiert sich Hexahydrobenzaldehyd momentan unter Wasserabscheidung und starker Erwärmung. Aus der mit verdünnter Essigsäure versetzten Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit durchsichtige, rötlich gefärbte Prismen von niederem Schmelzpunkt ab, die sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren ließen, an der Luft aber schnell verschmierten.

Das Semicarbazon des Aldehyds $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH} : \text{NNHCO NH}_2$ schmilzt bei 167—168°. Es ist in Alkohol sehr löslich und löst sich auch in Wasser erheblich auf, worauf bei seiner Gewinnung zu achten ist. Man krystallisiert die Verbindung am besten aus kochendem Wasser, höchstens unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol, um.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des ganz hydrierten Aldehyds gegen verdünnte Schwefelsäure. Mit dieser in Berührung verwandelt er sich bald in ein Haufwerk von farblosen Krystallnadeln, die sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Aether sind und bei 202—203° schmelzen. Momentan tritt dieselbe Reaktion ein, wenn man den Aldehyd mit konzentrierter Salzsäure schüttelt.

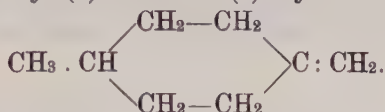
Das Nitrosochlorid des Methencyclohexans bildet sich leicht. Bei der Umsetzung mit Piperidin entsteht daraus ein

Nitrolamin, $C_7H_{12}NONC_5H_{10}$, das durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist und bei 127° schmilzt. Durch Chlorwasserstoffabspaltung erhält man aus dem Nitrosochlorid das Oxim des Aldehyds



der in Form des in Wasser schwer löslichen Semicarbazons isoliert wurde. Diese Verbindung schmilzt bei $212-213^\circ$.

Methyl(1)-Methen(4)-cyklohexan.



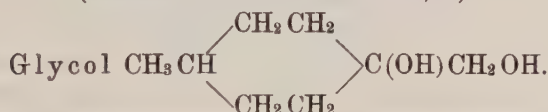
Diesen Kohlenwasserstoff habe ich unter Mitwirkung von Herrn Edgar Evans aus der Methyl(1)-hexenessäure(4) hergestellt. Die noch nicht beschriebene Säure siedet unter 14mm bei $137-145^\circ$ und erstarrt sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei $42-43^\circ$.

Beim Destillieren spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und liefert glatt den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} von folgenden Eigenschaften.

Siedepunkt $122-123^\circ$ (ein kleiner Teil -131°),

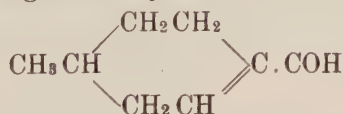
$d = 0,7955$, $n_D = 1,4465$ bei 20° , $M = 36,91$

(berechnet für $C_8H_{14} = 36,43$).

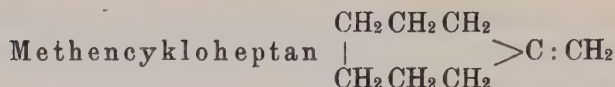


Diese Verbindung krystallisiert sehr schön und schmilzt bei $87-88^\circ$. Mit verdünnten Säuren erwärmt gab sie den zugehörigen Hexahydro-p-Tolylaldehyd, dessen Semicarbazon nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei $154-156^\circ$ schmolz.

Das Nitrosochlorid des Methyl(1)-Methen(4)-cyklohexans bildet sich leicht. Durch Austausch des Chlors gegen Piperidin entsteht das Nitrolamin $C_8H_{14}NONC_5H_{10}$ vom Schmelzpunkt $136-137^\circ$. Durch Abspaltung von HCl entsteht aus dem Nitrosochlorid der ungesättigte Aldehyd

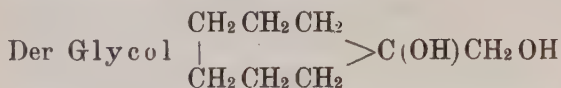


dessen Semicarbazon bei $192-194^\circ$ schmilzt.

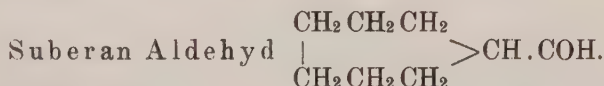


Der Kohlenwasserstoff siedet bei 138—140°.

$d = 0,824$, $n_D = 1,4611$ bei 20°.

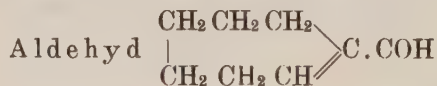


schmilzt bei 50—51° und siedet unter 16 mm bei etwa 135—140°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht neben hochsiedenden mit Wasserdämpfen kaum flüchtigen Kondensationsprodukten der



Derselbe wurde durch das bei 153—154° schmelzende Semicarbazon charakterisiert und dadurch, daß er durch Oxydation in die bereits bekannte Suberencarbonsäure übergeführt wurde, deren Silbersalz zur Analyse kam.

Das Nitrosochlorid des Methencykloheptans bildet sich in mäßiger Ausbeute (32% der Theorie) und gibt bei der Chlorwasserstoffabspaltung ein flüssiges Oxim, welches sich mit verdünnter Schwefelsäure hydrolytisch zu dem



aufspaltet. Schmelzpunkt des Semicarbazons 203—204°. Bei der Oxydation mit Silberoxyd lieferte der Aldehyd bei 50—51° schmelzende Suberencarbonsäure.

Bei diesen Untersuchungen bin ich durch Herrn Dr. H. Köhler eifrig unterstützt worden.

Zur Theorie der Wirbelringe.

Von

Julius Weingarten, Corresp. (Freiburg i. B.).

Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Februar 1906.

Seit dem Erscheinen der berühmten Arbeiten von Helmholtz und William Thomson über die Wirbelbewegung, ist ins Besondere die Theorie der Bewegung dünner kreisförmiger Wirbelringe durch hervorragende englische Geometer bereichert und vervollkommenet worden. Es scheint aber, daß dem Verhalten des hydrodynamischen Drucks in solchen Ringen und ihrer Umgebung nicht die gleiche Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, wie dem Zustande ihrer Bewegung. Anderenfalls würde es hervorgehoben sein, daß der Druck in einem Helmholtz'schen Wirbelring und in seiner Umgebung jeden negativen Werth überschreiten muß und hiernach einen unendlich großen Zug darstellt. Vor der Bildung eines solchen Ringes in einer tropfbaren Flüssigkeit würde daher durch Zerreißen eine Lösung des Zusammenhanges der Flüssigkeit eintreten und die, den Zusammenhang voraussetzende, Gültigkeit der Eulerschen Gleichungen für den unendlichen Raum nicht weiter bestehen.

In der nachstehenden, diesem Gegenstand gewidmeten Note wollen wir uns den Bezeichnungen anschließen, welche Kirchhoff in seinen Vorlesungen über Mechanik ¹⁾ benutzt hat, in welchen er die Helmholtz'schen Entwicklungen mit einigen Modifikationen wiedergibt.

Kirchhoff betrachtet Bewegungen einer incompressiblen Flüssig-

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik. 20te Vorlesung §§ 5 u. 6.

keit, welche symmetrisch gegen eine feste Axe stattfinden. Bei solcher Bewegung beschreiben die Theilchen der Flüssigkeit Bahnen in Ebenen, welche diese Axe enthalten, und geschieht die Bewegung in jeder Ebne auf gleiche Weise. Es bezeichne ρ den Abstand eines Theilchens von der festen Axe, z die Abscisse desselben Theilchens in Beziehung auf diese Axe, von einem gegebenen Punkte derselben gezählt. Ferner seien durch s und w die Componenten der Geschwindigkeit dieses Theilchens nach den Richtungen der wachsenden ρ und z angegeben. Alsdann wird die Rotationsgeschwindigkeit σ desselben, welche um eine zur Ebne der ρ, z senkrechte Axe statt hat, durch die Gleichung:

$$1. \quad 2\sigma = \frac{\partial s}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial \rho}$$

bestimmt sein.

Bei der Betrachtung der vorausgesetzten symmetrischen Bewegung sind die drei Eulerschen Gleichungen für die Bewegung einer Flüssigkeit auf zwei reducirbar, welchen noch die Bedingung der Incompressibilität hinzuzufügen ist.

Wird der, in einem gegebenen Punkt (ρ, z) der Flüssigkeit zur Zeit t vorhandene Druck durch p , die constante Dichtigkeit durch τ bezeichnet so verwandeln sich die Eulerschen Gleichungen in die nachstehenden:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + s \frac{\partial s}{\partial \rho} + w \frac{\partial s}{\partial z} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial p}{\partial \rho}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + s \frac{\partial w}{\partial \rho} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial p}{\partial z}$$

$$\frac{\partial \rho s}{\partial \rho} + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0$$

falls die Einwirkung äußerer Kräfte auf die Flüssigkeit ausgeschlossen bleibt. In ihnen erscheint der Druck nur in den Differentialquotienten nach den räumlichen Coordinaten. Jede diesen Gleichungen genügende Function p kann daher um eine für sämtliche Flüssigkeitstheilchen in jedem Augenblick gleiche, sonst willkürliche, Größe vermehrt gedacht werden. Unbeschadet der Allgemeinheit wird daher in den folgenden Entwicklungen, die mit Kirchhoff voraussetzen, daß die Flüssigkeit im Unendlichen ruhe, der Druck im Unendlichen als Null angenommen werden. Alsdann ist sein Werth in jedem Punkt des Raums bestimmt.

Mit Hilfe der Gleichung 1 verwandeln sich die zwei ersten

der obigen Gleichungen in die folgenden:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + 2\sigma w = - \frac{\partial \left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2) \right]}{\partial \varrho}$$

I.

$$\frac{\partial w}{\partial t} - 2\sigma s = - \frac{\partial \left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2) \right]}{\partial z}$$

aus denen nach Elimination von p , mit Hilfe der Continuitätsgleichung sich ergibt:

$$\frac{d\sigma}{dt} - \frac{\sigma s}{\varrho} = \frac{d\sigma}{dt} - \frac{\sigma}{\varrho} \frac{d\varrho}{dt} = 0,$$

in welcher Gleichung die Totaldifferentiale sich auf die Veränderung an einem und demselben Theilchen während der Zeit dt beziehen. Für das nämliche Theilchen bleibt daher der Quotient

$$\frac{\sigma}{\varrho} = C$$

während der ganzen Zeitdauer der Bewegung von demselben Werth.

Wir werden in der Folge annehmen, daß in einem ganz im Endlichen befindlichen und durch eine geschlossene Curve vollständig begrenzten Gebiete der (ϱ, z) Ebene zu irgend einer Zeit allen in ihm bewegten Flüssigkeitstheilchen die Rotationsgeschwindigkeit

$$\text{II.} \quad \sigma = A \cdot \varrho$$

inne wohne, unter A eine für diese Theilchen gemeinsame constante Zahl verstanden, und daß für alle außerhalb dieses Gebiets befindlichen Theilchen die Rotationsgeschwindigkeit σ gleich Null sei.

Alsdann wird zu jeder Zeit, gemäß den Helmholtz'schen Sätzen, in dem bewegten Gebiet der rotirenden Theilchen der Werth von σ durch $A\varrho$ gegeben sein, außerhalb desselben aber Null bleiben. Im Raum bewegt sich alsdann ein Ring von endlichen Querdimensionen, erfüllt mit rotirenden Flüssigkeitstheilchen, dessen Schnitt durch eine die Z -Axe enthaltende Ebene das eben bestimmte bewegte Gebiet rotirender Theilchen darstellt. Außerhalb des Ringes ist die Bewegung wirbelfrei.

Aus der Continuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \varrho s}{\partial \varrho} + \frac{\partial \varrho w}{\partial z} = 0$$

ergiebt sich die Folgerung:

$$\text{III.} \quad s\varrho = -\frac{\partial\Phi}{\partial z}, \quad w\varrho = \frac{\partial\Phi}{\partial\varrho}.$$

Die Function Φ , welche hiernach die Bestimmung der Geschwindigkeiten s und w durch Differentiation herbeiführt, wird von den englischen Autoren als „Stromfunction“ bezeichnet. Sie ist für den vorliegenden Fall von Helmholtz gegeben worden.

Führt man in die Gleichungen I den durch II festgesetzten Werth von σ , und die vorstehenden Werthe von $s\varrho$ und $w\varrho$ ein, so verwandeln sich diese Gleichungen in die zwei nachstehenden, getrennt zu haltenden Gruppen:

a) Für alle Punkte des Raums, welche in dem bewegten nicht rotationsfreien Gebiet liegen:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial\left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2) + 2A\Phi\right]}{\partial\varrho}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial\left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2) + 2A\Phi\right]}{\partial z},$$

b) für alle im rotationsfreien Gebiet befindlichen Punkte:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial\left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2)\right]}{\partial\varrho}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial\left[\frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2)\right]}{\partial z}.$$

Wir wollen nunmehr durch $\vartheta = \vartheta(\varrho, z, t)$ eine Function der Argumente ϱ, z und t bezeichnen, welche im Gebiete der rotirenden Theilchen durch die Gleichung:

$$\vartheta = \frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2) + 2A\Phi$$

im Gebiete der rotationsfreien Theilchen durch:

$$\vartheta = \frac{p}{\tau} + \frac{1}{2}(s^2 + w^2)$$

definirt wird. Dann ergiebt sich aus der nach der Zeit abgeleiteten

Continuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \varrho} \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \varrho}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial t} = 0,$$

daß die Function ϑ für jeden Punkt der Ebene ϱ, z der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \varrho} \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} + \frac{\partial \varrho}{\partial z} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0$$

Genüge leistet. Diese Gleichung ist aber, wenn man in der Function ϑ die Variable ϱ durch die Quadratwurzel $\sqrt{x^2 + y^2}$ ersetzt denkt, keine andere als die Laplace'sche Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = 0.$$

Es ist daher ϑ eine Potentialfunction. Sie nimmt nach den eingeführten Voraussetzungen in unendlicher Entfernung \Re vom Anfangspunkt der Coordinaten den Werth Null an. Nach den Helmholtz-Kirchhoffschen Grundformeln für die in Rede stehenden Bewegungen bleiben die mit \Re^2 multiplicirten ersten Ableitungen der Function ϑ im Unendlichen endlich.

Ferner springt der Werth der Function ϑ beim Durchgange durch die Grenze des rotationsfreien Gebiets in das Innere des Gebiets der rotirenden Theilchen um die Größe $2A\overline{\Phi}$, unter $\overline{\Phi}$ den Werth der Stromfunction Φ in dieser Grenze verstanden. Zur vollständigen Bestimmung der Function ϑ bleibt daher nur noch die Kenntniß des Sprunges des Differentialquotienten $\frac{d\vartheta}{dn}$

in Beziehung auf die nach dem Inneren des begrenzten Gebietes gerichtete Normale an der Begrenzung selbst zu ermitteln, da nur an dieser Begrenzung eine Unstetigkeit dieser Function und ihrer Differentialquotienten auftreten kann.

Wir behaupten nun, daß $\frac{d\vartheta}{dn}$ beim Durchgange durch diese Grenze keinen Sprung erleidet. Bezeichnen wir zunächst die Werthe, welche eine Function $\Psi(\varrho, z, t)$ an dem inneren Ufer der gedachten Begrenzung annimmt durch Ψ_i , diejenigen derselben Function am äußeren Ufer durch Ψ_a , und weiter, der Kürze wegen, durch $\Delta\Psi$ die Differenz $\Psi_i - \Psi_a$. Die Functionen s und w welche die Geschwindigkeitscomponenten eines Punktes der Flüssigkeit

darstellen, sind in der ganzen Ebene ϱ, z stetig, ihre Differentialquotienten dagegen springen beim Durchgange durch die gegebene Grenze. Es gelten daher längs dieser Grenze die Gleichungen

$$s_i - s_a = 0, \quad w_i - w_a = 0$$

zu jeder Zeit, daher auch die folgenden:

$$\frac{ds_i}{dt} - \frac{ds_a}{dt} = 0, \quad \frac{dw_i}{dt} - \frac{dw_a}{dt} = 0.$$

Die letzten beiden Gleichungen nehmen nach Ausführung der Totaldifferentiation die Gestalt an:

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial t} + s \Delta \frac{\partial s}{\partial \varrho} + w \Delta \frac{\partial s}{\partial z} = 0$$

IV.

$$\Delta \frac{\partial w}{\partial t} + s \Delta \frac{\partial w}{\partial \varrho} + w \Delta \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Für die Sprünge der Differentialquotienten der stetigen Functionen s und w beim Durchgange durch die Begrenzung bestehen bekanntlich die Relationen:

$$\begin{aligned} \Delta \frac{\partial s}{\partial \varrho} &= \Delta \frac{ds}{dn} \cos \alpha & \Delta \frac{\partial w}{\partial \varrho} &= \Delta \frac{dw}{dn} \cos \alpha \\ \Delta \frac{\partial s}{\partial z} &= \Delta \frac{ds}{dn} \cos \beta & \Delta \frac{\partial w}{\partial z} &= \Delta \frac{dw}{dn} \cos \beta, \end{aligned}$$

in denen $\frac{ds}{dn}$, $\frac{dw}{dn}$ die Differentialquotienten nach der in das Innere der Begrenzung gerichtete Normale, $\cos \alpha$ und $\cos \beta$ die cosinus der Richtung derselben mit den Richtungen der wachsenden ϱ und z bezeichnen.

Die Einführung der Werthe dieser Sprünge in die Gleichung IV ergibt:

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial t} = -[s \cos \alpha + w \cos \beta] \Delta \frac{ds}{dn}$$

V.

$$\Delta \frac{\partial w}{\partial t} = -[s \cos \alpha + w \cos \beta] \Delta \frac{dw}{dn}.$$

Wenn man schließlich die Continuitätsgleichung:

$$\frac{\partial s}{\partial \varrho} + \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{s}{\varrho} = 0,$$

die in jedem Punkte der Ebene ϱ, z erfüllt ist, für einen Punkt

des inneren Ufers der Begrenzung, alsdann für denselben Punkt des äußeren Ufers aufstellt, und die Differenz der Resultate bildet, so findet man:

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial \varrho} + \Delta \frac{\partial w}{\partial z} = 0 = \Delta \frac{ds}{dn} \cos \alpha + \Delta \frac{dw}{dn} \cos \beta,$$

mit Hilfe welcher Gleichung man aus V schließt:

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial t} \cos \alpha + \Delta \frac{\partial w}{\partial t} \cos \beta = \Delta \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} \cos \alpha + \Delta \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \cos \beta = 0$$

d. h.

$$\Delta \frac{d\vartheta}{dn} = 0.$$

Diese Gleichung beweist, daß $\frac{d\vartheta}{dn}$ beim Durchgange durch die Begrenzung stetig bleibt.

In Folge bekannter Sätze der Theorie der Potentialfunctionen ist daher die Function ϑ das Potential einer Doppelbelegung, welche über die Oberfläche des durch die rotirenden Flüssigkeitstheilchen gebildeten Ringes ausgebreitet ist und deren Dichtigkeit durch die Größe $2A\bar{\Phi}$ getheilt durch 4π bestimmt wird. Bezeichnet nunmehr r die Entfernung eines Punctes (x, y, z) im Raume von dem Flächenelemente dq der Ringoberfläche, so wird in bekannter Bezeichnungsweise ϑ durch die Gleichung

$$\vartheta = \frac{A}{2\pi} \int \bar{\Phi} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} dq$$

gegeben sein, in welcher die Differentiation nach der gegen das Innere des Ringes gerichteten Normale zu vollziehen ist.

Hiernach ist der Druck p für jeden Punkt der Flüssigkeit mit Hilfe der Stromfunction Φ bestimmt, und zwar für einen Punkt im Inneren des Wirbelrings durch die Gleichung:

$$\text{VI} \quad p = \frac{A}{2\pi} \int \bar{\Phi} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} dq - 2A\Phi - \frac{1}{2}(s^2 + w^2)$$

dagegen für einen Punkt außerhalb dieses Ringes:

$$\text{VII} \quad p = \frac{A}{2\pi} \int \bar{\Phi} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} dq - \frac{1}{2}(s^2 + w^2).$$

Was den Werth der durch Helmholtz gefundenen Stromfunction

Φ selbst betrifft, so ermittelt sich derselbe nach folgender Vorschrift. Wird durch R das bestimmte Integral

$$R(z' - z, \varrho', \varrho) = \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi \, d\varphi}{\sqrt{(z' - z)^2 + \varrho'^2 + \varrho^2 - 2\varrho\varrho' \cos \varphi}}$$

bezeichnet, und setzt man das mit den Werthen von R gebildete Integral

$$\text{VIII.} \quad \frac{1}{2\pi} \int \sigma' \varrho' R(z' - z, \varrho', \varrho) \, df = S$$

in welchem Integrale die Integration über alle Flächenelemente df der begrenzten, die rotirenden Flüssigkeitstheilchen (ϱ', z') enthaltenden, Fläche ausgedehnt werden soll, so wird die Stromfunction Φ durch die Gleichung

$$\Phi = \varrho \cdot S$$

gegeben. Die Componenten s, w der Geschwindigkeit eines Theilchens (ϱ, z) und die Rotationsgeschwindigkeit desselben ermitteln sich alsdann vermöge der Gleichungen

$$\begin{aligned} s\varrho &= -\frac{\partial \varrho S}{\partial z} & w\varrho &= \frac{\partial \varrho S}{\partial \varrho} \\ -2\sigma &= \frac{\partial \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho S}{\partial \varrho}}{\partial \varrho} + \frac{\partial \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho S}{\partial z}}{\partial z}. \end{aligned}$$

Die Function R genügt, wie leicht zu zeigen, für alle Werthe der Variablen ϱ und z mit alleiniger Ausnahme der Werthe $\varrho = \varrho', z = z'$, für welche diese Function Unendlich wird, der partiellen Differentialgleichung

$$0 = \frac{\partial \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho R}{\partial \varrho}}{\partial \varrho} + \frac{\partial \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho R}{\partial z}}{\partial z}.$$

Würde man für die Stromfunction Φ das Product ϱR oder ein constantes Multiplum dieser Größe annehmen, d. h. das Integral S durch ein einzelnes seiner Elemente ersetzen, so würde wie aus der vorstehenden Gleichung hervorgeht, die durch solche Stromfunction dargestellte Bewegung im ganzen Raum wirbelfrei sein, d. h. kein noch so kleiner Raumtheil angegeben werden können, in welchem eine Wirbelbewegung statt hat. Diese Annahme würde daher mit dem Vorhandensein eines, wenn auch noch so dünnen, Wirbelringes nicht vereinbar sein. Sie ist folglich, auch für eine angenäherte Rechnung auszuschließen.

Die Function $R(z' - z, \varrho', \varrho)$ läßt sich auffassen, als das Potential einer mit der Dichtigkeit $\varrho'^{-1} \cos \varphi$ belegten Kreislinie $z = z', \varrho = \varrho'$ für einen Punkt (ϱ, z) in derjenigen die Z -Axe enthaltenden Ebene, für welche der Winkel φ gleich Null gezählt wird.

Nach einem bekannten Satze von Riemann¹⁾ erlaubt alsdann die Function R in der Umgebung des Punktes (ϱ', z') die Darstellung durch die Gleichung:

$$\text{IX.} \quad R(z - z', \varrho, \varrho') = \frac{2}{\varrho'} \log \frac{1}{r} + 2g$$

wenn $r = \sqrt{(z - z')^2 + (\varrho - \varrho')^2}$ und g eine Function der Argumente ϱ, z, ϱ', z' bezeichnet, welche auch für $\varrho = \varrho'$ und $z = z'$ endlich und stetig bleibt.

Das Gebiet der rotirenden Flüssigkeitstheilchen wollen wir von jetzt an im Zeitmoment t_0 durch einen Kreis vom Radius c , dessen Mittelpunktscoordinaten $\varrho = a, z = b$ seien, begrenzt denken, und voraussetzen, daß c eine gegen a kleine Zahl sei, die schließlich unter jede Grenze sinken soll. Ferner werden wir die Kirchhoff'sche Voraussetzung annehmen, nach welcher die Rotationsgeschwindigkeit σ der rotirenden Theilchen so groß gewählt werden soll, daß das, von der Zeit unabhängige, Integral

$$m = \int \sigma' df,$$

welches über alle Elemente df der Kreisfläche zu erstrecken ist, für jedes noch so klein gewählte c einen endlichen Werth erhalte. Diese Voraussetzung erfordert, gemäß der Annahme, die wir über den Werth von σ für jedes ϱ, z, t gemacht haben, die Erfüllung der Bedingung:

$$m = A \int \varrho' df = A a c^2 \pi,$$

und ergibt für A den Werth:

$$A = \frac{m}{a c^2 \pi}.$$

Hiernach folgt aus Gleichung VIII. der Werth der Function S durch die Bestimmung:

$$S = \frac{m}{2 a c^2 \pi^2} \int \varrho' \cdot \varrho' R(z - z', \varrho, \varrho') df$$

für welche die Integration über alle Flächenelemente df der Kreis-

1) Riemann-Hattendorf: Schwere, Electricität und Magnetismus. Abschn. I. § 17.

fläche zu erstrecken ist. Mit Hilfe von IX. ergibt sich für Punkte ε, ϱ im Inneren dieser Fläche die andere Darstellung:

$$S = \frac{m}{ac^2\pi^2} \int \varrho' (-\log r + g) df.$$

Bemerkt man noch, daß für solche Punkte stets die Gleichung

$$\varrho' = a + \varepsilon c$$

gilt, in welcher ε eine Zahl bezeichnet, deren Absolutwerth kleiner als Eins ist, so wird die Function S auch in der Gestalt:

$$S = \frac{m}{a\pi} \left\{ \frac{-a \int \log r df}{c^2\pi} + \frac{c \int \varepsilon \log r df}{c^2\pi} + \frac{\int g' df}{c^2\pi} \right\}$$

dargestellt werden können, unter g' eine Function verstanden, die im ganzen Inneren des Kreises für jeden Werth von c endliche Werthe besitzt.

Das Integral im ersten Summanden dieses Ausdrucks ist das logarithmische Potential eines mit der Flächendichtigkeit Eins belegten Vollkreises vom Radius c auf einen inneren Punkt (ϱ, z) , also durch die Gleichung:

$$\int \log r df = \pi c^2 \left(\log c + \frac{1}{2} \frac{(\varrho - a)^2 + (z - b)^2 - c^2}{c^2} \right)$$

gegeben. Das zweite Integral hat, den Werthen von ε gemäß, einen kleineren Absolutwerth als dieses Potential. Daher ist der Quotient, der sich aus ihm durch Division mit $c^2\pi$ ergibt nach Multiplication mit c eine GröÙe, welche mit c verschwindet. Die Division des dritten Integrals durch $c^2\pi$ ergibt für jedes c einen endlichen Quotienten.

Es ist daher im Inneren des Kreisgebiets die Function S in der nachstehenden Form darstellbar:

$$S = \frac{m}{\pi} \left\{ \log \frac{a}{c} + \frac{1}{2} \frac{c^2 - (\varrho - a)^2 - (z - b)^2}{c^2} + h \right\}$$

in welcher Gleichung h eine für noch so kleine Werthe von c mit ihren ersten Differentialquotienten endlich bleibende Function der GröÙen ϱ, z, a, b, c darstellt.

Hiernach ist die Stromfunction Φ für alle Punkte des Kreisinneren durch die Gleichung:

$$\text{X.} \quad \Phi = \varrho S = \frac{m\varrho}{\pi} \left\{ \log \frac{a}{c} + \frac{1}{2} \frac{c^2 - (\varrho - a)^2 - (z - b)^2}{c^2} + h \right\}$$

gegeben, und ermitteln sich aus ihr die Geschwindigkeiten s und

w durch die nachstehenden Formeln:

$$s = -\frac{\partial S}{\partial z} = \frac{m}{\pi} \left(\frac{z-b}{c^2} - \frac{\partial h}{\partial z} \right)$$

$$w = \frac{\partial S}{\partial \varrho} + \frac{S}{\varrho} = \frac{m}{\pi} \left(-\frac{\varrho-a}{c^2} + \frac{\partial h}{\partial \varrho} \right) + \frac{S}{\varrho}.$$

Für einen Ring von unendlich kleinem Querschnitt ist c unendlich klein zu wählen. Vernachlässigt man, bei Voraussetzung dieser Wahl, endlich bleibende Werthe gegen ins Unendliche wachsende, so ergeben die vorstehenden Gleichungen:

$$s = \frac{m}{c^2 \pi} (z-b), \quad w = -\frac{m}{c^2 \pi} (\varrho-a) + \frac{m}{a\pi} \log \frac{a}{c}$$

als Bestimmung der Geschwindigkeitscomponenten im Innern des Wirbelrings, und hiernach für die Geschwindigkeit des Kreismittelpunkts

$$s^* = \frac{da}{dt} = 0, \quad w^* = \frac{db}{dt} = \frac{m}{a\pi} \log \left(\frac{a}{c} \right)^1.$$

In Folge dieser Bestimmungen besteht die fernere Gleichung:

$$s(\varrho-a) + \left(w - \frac{db}{dt} \right) (z-b) = 0$$

d. h. die folgende:

$$\frac{d((\varrho-a)^2 + (z-b)^2)}{dt} = 0,$$

welche aussagt, daß während der weiteren Bewegung der Abstand eines im Kreissinneren befindlichen Theilchens vom Mittelpunkt des Kreises unverändert bleibt. Daher ändert sich die einmal vorhandne Kreisform des rotirenden Gebiets nicht. Die Theilchen

1) Die englischen Autoren geben für die Geschwindigkeit ω^* die Hälfte des hier angegebenen Werths, was uns unrichtig erscheint.

Ist als Ringquerschnitt in einem gegebenen Augenblick eine Ellipse mit den unendlich kleinen Halbaxen p und q gegeben, so ergeben sich die Geschwindigkeitscomponenten ihres Mittelpunktes (a, b) als:

$$s^* = \frac{da}{dt} = 0, \quad \omega^* = \frac{db}{dt} = \frac{m}{a\pi} \log \frac{2a}{p+q}.$$

Im Verlaufe der weiteren Bewegung behält dieser Querschnitt die nämliche elliptische Form. Die Ellipse selbst aber rotirt (scheinbar) mit der Winkelgeschwindigkeit: $-2m\pi^{-1}(p+q)^{-2}$ um den gleichförmig fortschreitenden Mittelpunkt (a, b) . Die in dem Querschnitt enthaltenen Theilchen, deren Rotationsgeschwindigkeit $m(\pi pq)^{-1}$ beträgt, bewegen sich in ihm relativ gegen einander.

dieses Gebiets schreiten mit der Geschwindigkeit $\frac{db}{dt}$ parallel der Z-Axe fort, und rotiren gleichzeitig um den fortschreitenden Mittelpunkt mit der Rotationsgeschwindigkeit $\frac{m}{c^2 \pi}$.

Die bisher erlangten Resultate scheinen mit den Ergebnissen des Theils der Helmholtz-Kirchhoffschen Entwicklungen, der sich auf die Bewegung der Gesamtheit des Ringes bezieht, im Einklang zu stehen.

Allein die Bestimmung der Größe des Drucks, welcher im Wirbelringe selbst und in seiner Umgebung statthaben muß, führt zu Bedenken gegen die Möglichkeit des Eintretens solcher Bewegung in einer incompressiblen Flüssigkeit.

Nach Gleichung VII. ist der Druck p in einem außerhalb des Wirbelringes befindlichen Theilchen durch die Gleichung

$$p = \frac{m}{2ac^2\pi^2} \int \bar{\Phi} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} dq - \frac{1}{2} (s^2 + w^2)$$

bestimmt.

Die Gleichung X ergibt für $\bar{\Phi}$, falls man noch $\bar{\varrho} = a + c \cos \theta$ setzt, den Werth:

$$\bar{\Phi} = \frac{m}{\pi} (a + c \cos \theta) \left[\log \frac{a}{c} + \bar{h} \right],$$

woraus, nach Weglassung einer für alle Punkte der Ringoberfläche constanten, also auf die Druckbestimmung einflußlosen Größe, sich ergibt

$$\bar{\Phi} = \frac{m}{\pi} \bar{k}$$

in welcher Gleichung k eine mit verschwindendem c endlich bleibende Größe bezeichnet.

Berücksichtigt man noch, daß die Oberflächenelemente dq der Ringfläche dem Radius c proportional abnehmen, und führt statt ihrer die Oberflächenelemente dq' des Parallelrings mit dem Querschnittsradius Eins in die Rechnung ein, so erhält man zur Bestimmung des Drucks p in einem außerhalb des Ringes liegenden Punkt die Gleichung:

$$p = \frac{1}{c} \cdot \frac{m^2}{2a\pi^3} \int \bar{k} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} dq' - \frac{1}{2} (s^2 + w^2),$$

in welcher sich die Integration auf die Oberfläche des Parallelrings bezieht. Das erste Glied dieses Ausdrucks ist von der Ordnung c^{-1} , das zweite für Punkte in der Nähe der Oberfläche des Wirbelrings oder an ihr selbst von der Ordnung c^{-2} . Man kann daher c stets so klein wählen, daß der dort bestimmte Druck jeden negativen Werth überschreitet. Bei unendlich dünnen Ringen würde daher der Druck in ihrem Inneren oder an ihrer Oberfläche einen unendlich hohen Zug darstellen. In tropfbaren Flüssigkeiten würde hiernach die Bildung eines solchen Ringes nicht eintreten können.

Durch Hinzufügung eines für alle Flüssigkeitselemente gleichen positiven Druckes würde das erreichte Resultat nicht abgeändert werden können, wenn man diesen Druck nicht unendlich groß wählen wollte. Jedoch die Vorstellung, daß die zu betrachtende Flüssigkeit in eine Kugel von unendlichem Radius eingeschlossen sei, deren Wandung einen unendlich hohen Druck auf die Flüssigkeit ausübte, würde das Eintreten der betreffenden Bewegung nicht plausibler erscheinen lassen.

Mitteilungen über die Wirkung von Lichtstrahlen auf lebende Zellen.

Von

Professor **E. Hertel** in Jena.

Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Februar 1906 von M. Verworn.

Im Folgenden möchte ich kurz die Resultate besprechen, die sich aus meinen Arbeiten an der zoologischen Station zu Neapel während des Frühjahrs 1905 ergeben haben. Der mehrwöchentliche Aufenthalt an der Station wurde mir durch die Munificenz der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen und der Gräfin Bose-Stiftung zu Jena ermöglicht. Einen Arbeitsplatz an der Station verdanke ich dem Entgegenkommen des Königlich-Sächsischen Unterrichtsministeriums. An der Station erfreute ich mich eines außerordentlich weitgehenden Entgegenkommens hinsichtlich der zu meinen Experimenten notwendigen Installationen. Herr Geheimrat Dohrn und seine Mitarbeiter, namentlich die Herren Henze, Burian und Lo Bianco, haben stets mit größtem Wohlwollen meine Arbeiten gefördert. Für alle diese Unterstützungen möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Die Fragen, die ich experimentell zu behandeln vorhatte, schlossen sich an Beobachtungen bei früheren Experimenten an, durch die sie aber aus Mangel an geeigneten Objekten nicht zur gewünschten Klarheit hatten durchgeführt werden können.

Zuerst beschäftigte mich die Untersuchung der Frage:

Hat das Licht Einfluß auf den Zellteilungsprozeß?

Ich wurde hierzu veranlaßt durch die Beobachtung, daß an bestrahlten Kaninchenhornhäuten sich eine Proliferation der Gewebszellen feststellen ließ, speziell eine Vermehrung der Mitosen. Es war ja nun wohl denkbar, daß durch die Zuführung strahlender Energie aus einem Wellenbereich, der hauptsächlich als Licht-

strahlen in Erscheinung tritt, ebenso die Kernteilung beeinflusst wird wie durch Strahlen aus einem Wellenbereich, der vorwiegend Wärme entfaltet.

Als Objekte benutzte ich zu meinen Untersuchungen künstlich befruchtete Seeigeleier. Diese wurden zunächst mit spektral zerlegtem Licht aus verschiedenen, aber genau ausgemessenen Wellenlängengebieten bestrahlt; die jeweilig verwendete Intensität der Strahlung wurde dabei durch thermoelektrische Messungen bestimmt, sodaß die zur Beobachtung kommenden Wirkungen der Bestrahlung nicht durch Intensitätsdifferenzen der angewendeten Strahlengebiete in unbeabsichtigter Weise beeinflusst werden konnten. Die Bestrahlung wurde unter gleichzeitiger Beobachtung der Eier mit dem Mikroskop vorgenommen, um sogleich alle Veränderungen registrieren zu können. Ueber genauere Einzelheiten der Versuchsanordnung, sowie über die verwendeten Intensitäten und ihre Feststellung verweise ich auf meine früheren ausführlichen Mitteilungen in der Zeitschrift für allgemeine Physiologie Bd. 4, 5, 6.

Durch Einwirkung von unsichtbaren ultravioletten Strahlen (280μ aus dem Magnesiumfunkenspektrum) wurde auch bei ganz geringer Intensität und kurzer Einwirkung (1 Min.) eine deutliche Störung des Zellteilungsprozesses erzielt, gleichgültig, in welchem Stadium die Eizellen der Bestrahlung ausgesetzt wurden. Waren die Eier noch ungeteilt, so trat zum mindesten eine Verspätung der zu erwartenden Furchungsphase ein, die bei geringer Verstärkung der Intensität oder bei längerer Dauer der Einwirkung sich sehr schnell mit einer unvollkommenen Ausbildung der durch die Teilung neu entstandenen Zellen vergesellschaftete. Durch weitere Verstärkung der Intensität gelang es leicht, die Teilung überhaupt zu unterdrücken, ja, die Zellen abzutöten und zu zerstören.

Wurde die Bestrahlung erst im Zweizellenstadium vorgenommen, so war, sofern beide Zellen im Strahlenbezirk lagen, dieselbe Art der Behinderung zu sehen, wie bei den noch nicht gefurchten Eiern. Lagen die zweizelligen Eier aber nur partiell im Strahlenbezirk, so war die Strahlenwirkung verschieden, je nachdem wie die Strahlengrenze zu den beiden Zellen verlief. Lagen sie beide zum Teil in der Strahlenzone, dann wurde eine Behinderung der weiteren Furchung beobachtet, selbst wenn die Bestrahlung nur auf kleine Teile der Zellen beschränkt blieb. Lag nur eine Zelle in der Strahlenzone, so trat meist die Behinderung nur in dieser ein, die andere entwickelte sich gut weiter. Ließ ich die Strahlengrenze möglichst exakt mit der Grenze der beiden Zellen zusammen-

fallen, so gelang es bei geeigneten Intensitäten der Strahlen, die bestrahlte Zelle abzutöten, während die nicht bestrahlte sich weiter entwickelte. In ähnlicher Weise ließ sich auch das Vierzellenstadium der Eier in seiner Entwicklung beeinflussen.

Es bietet sich also nach meinen Versuchen in der Applikation von ultravioletten Strahlen Gelegenheit, auf einzelne Zellen von befruchteten und in Furchung begriffenen Eiern einen in seiner Intensität bequem abstufbaren Reiz zu setzen, ohne die anderen Zellen wesentlich zu tangieren. Dieser Reiz kann ohne weiteres so gesteigert werden, daß die bestrahlte Zelle abgetötet wird, während die anderen sich normal weiter zu entwickeln vermögen. Es dürfte diese Beobachtung für weitere entwicklungsmechanische Studien auch methodisch von Interesse sein.

Interessant war ferner, daß sich unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen eine schon aufgetretene Furchung wieder zurückbilden konnte. Meist starb die rückgebildete Zelle nach einiger Zeit ab, doch konnte ich Beobachtungen machen, die darauf hindeuteten, daß unter geeigneter Anordnung der Versuche sich auch eine weitere Entwicklung derartiger Zellen, die zuerst eine Rückbildung durchgemacht hatten, erzielen läßt.

Versuche mit sichtbarem Licht (blauen Strahlen von 440μ und gelben Strahlen von 558μ) ließen unzweifelhaft ebenfalls einen schädigenden Einfluß der Strahlen auf den Furchungsprozeß der Eizellen erkennen, doch waren die erzielten Abweichungen von der Norm trotz hoher Intensität der Strahlung relativ gering. Diese graduelle Differenz in der Wirkung der ultravioletten und sichtbaren Strahlen findet, wie ich schon früher betont habe, ihre Erklärung darin, daß die langwelligen sichtbaren Strahlen relativ weniger Wirkung entfalten, weil sie von den bestrahlten Organismen in geringerem Grade aufgenommen werden als die kurzwelligen unsichtbaren. Erhöhte ich künstlich die Aufnahmefähigkeit durch biologische Sensibilisation mit Eosin in einer Concentration von 1 : 5000, so erhielt ich auch stärkere Einwirkung der sichtbaren Strahlen auf den Teilungsprozeß (cf. Zeitsch. f. allg. Phys. Bd. 5, Heft I, S. 116; Heft IV, S. 557).

Schließlich stellte ich noch Versuche an mit unzerlegtem Sonnenlicht und diffusum Tageslicht. Es zeigte sich, daß das Sonnenlicht stets, und zwar je nach der Intensität der Strahlen, ziemlich schnell die Zellen abtötete. Das diffuse Tageslicht dagegen erwies sich als zu schwach, um eine deutliche Wirkung auf den Zellteilungsprozeß in Erscheinung treten zu lassen; erst nachdem ihm eine höhere Aufnahme in die Zellen durch Sensibilisation ge-

sichert war, sah ich auch durch Tageslicht den Teilungsprozeß der Eizellen beeinflußt werden, und zwar bestand auch hier eine deutliche Retardierung des Eintritts der einzelnen Furchungsphasen.

Ich kam daher auf Grund meiner Experimente zu dem Schluß, daß die Einwirkung der Lichtstrahlen für den Ablauf des Zellteilungsvorganges ungünstig ist, allerdings tritt dieser Einfluß auf die Teilung erst bei höherer Intensität des Lichtes hervor. Bei der Bemessung dieser Intensitätsgrenze fällt ins Gewicht, daß nach früheren Versuchen die physiologische Wirkung der einzelnen Spektralgebiete auf die Organismen eine verschieden starke ist wegen des nach der Wellenlänge verschieden großen Strahlungsaufnahmevermögens seitens der Organismen. Es ist deshalb auch unmöglich, einen allgemein gültigen Schwellenwert anzugeben, bei welchem die schädigende Wirkung des Lichtes auf den Teilungsprozeß eintritt.

In zweiter Linie beschäftigte ich mich mit Experimenten, welche weiteren Aufschluß bringen sollten über
Die Wirkung der Lichtstrahlen auf pigmentiertes Gewebe.

Ich hatte schon früher an Tritonlarven unter der Bestrahlung mit verschiedenen welligen Lichtstrahlen Veränderung der Chromatophoren konstatieren können und hoffte, durch geeignete Experimente an Cephalopoden diese Beobachtungen zu ergänzen und besser aufklären zu können. Ich benutzte zu meinen Untersuchungen *Sepiola*, *Octopus*, besonders aber *Loligo vulgaris*. Die Tiere wurden im Dunkelmzimmer in geeigneter Weise Strahlen aus verschiedenen Spektralgebieten von bekannter Wellenlänge und Intensität ausgesetzt. (Genaueres über die Versuche cf. Zeitschr. f. allgem. Phys. Bd. 6, Heft I, S. 44.)

Die Applikation von ultravioletten Strahlen (280μ) ließ die Chromatophoren sehr schnell aufschießen, und zwar nicht nur innerhalb der Strahlzone, sondern die Färbung breitete sich nach ganz kurzer Zeit auch über das übrige Tier aus; das Tier selbst wurde sehr unruhig und entzog sich durch Fortschwimmen der Einwirkung der Strahlen. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (blaue Strahlen von 440μ und gelbe Strahlen von 558μ) fiel, namentlich deutlich an jungen *Loligo*-Exemplaren, eine unverkennbare Differenz in der aufschießenden Färbung je nach der Wellenlänge der auftreffenden Strahlen auf. Durch die kurzwelligeren blauen Strahlen gerieten zunächst die gelben Zellen in die bekann-

ten zuckenden Bewegungen, erst geraume Zeit später fingen auch die violettroten Zellen an, sich zu bewegen. Bei den langwelligeren gelben Strahlen dagegen trat ausnahmslos gerade die Ausbreitung der violettroten Zellen zuerst auf, während die gelben erst viel später sich expandierten. Eine Ausbreitung der Erregung auf das ganze Tier und eine Fluchtbewegung desselben konnte ich bei diesen Strahlen nicht beobachten.

Noch schöner ließen sich die Experimente anstellen an der überlebenden Haut getöteter Tiere, in welcher bekanntlich die Chromatophoren noch stundenlang durchaus reaktionsfähig bleiben. Es ließen sich so, namentlich nach Freipräparieren der die Chromatophoren führenden Schicht und nach Ausbreiten derselben auf kleine Wachsrähmchen, die Veränderungen mit dem Mikroskop beobachten, auch war man sicherer, daß die Strahlen mit der gewollten Intensität die Chromatophoren trafen, da sie jetzt nicht erst noch andere Schichten (Epithel usw.) zu passieren hatten. Die Resultate dieser Experimente waren dieselben wie die oben skizzierten. — Eine Untersuchung der Absorption der Zellen mit Engelmanns Mikrospektroskop ergab für die violettroten Zellen ein Maximum der Absorption bei etwa 55μ , für die gelben Zellen bei etwa 46μ . Die ultravioletten Strahlen dagegen wurden gleichmäßig von beiden Zellensorten ausgelöscht, namentlich waren Strahlen von 280μ nicht im Stande, die Zellen zu passieren. Daraus erklärt sich auch die verschiedenartige Wirkung der Strahlen auf die Zellen. Die von beiden Sorten gleichmäßig aufgenommenen ultravioletten Strahlen erregten die violettroten und gelben Zellen gleichmäßig, die blauen Strahlen wurden am meisten aufgenommen von den gelben Zellen, deren Absorptionsmaximum am nächsten der Wellenlänge der blauen Strahlen lag, während die gelben Strahlen von 558μ am nächsten dem Absorptionsmaximum der violettroten Zellen kamen, und daher auch diese Zellen zuerst erregten. Es ging daraus also auch hervor, daß die Strahlen von größerer Wellenlänge das Pigment zur Entfaltung ihrer Wirkung auf die Zellen benötigten. Das Pigment bildete gewissermaßen die Aufnahme-station der Reizwirkung, von hier aus wurde der Reiz zur weiteren Wirkung auf die übrige Zelle übertragen.

Um zu eruieren, ob diese Reizübertragung direkt auf die plasmatischen kontraktile Elemente der Zelle oder auf die an die Zellen tretenden motorischen Nerven stattfände, habe ich weitere Versuche an atropinisierten Chromatophoren angestellt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die Wirkung nicht nur des indirekten reflektorisch übermittelten, sondern auch des direkten Lichtreizes

durch Atropin in ganz ähnlicher Weise beeinflusst wird, wie z. B. die Wirkung der elektrischen Reizung: das heißt, es wurde die Erregbarkeit der Nerven für direkten Lichtreiz aufgehoben, die Erregbarkeit der glatten Muskelsubstanz aber für den Lichtreiz blieb erhalten. Die Versuche an den atropinisierten Chromatophoren ergaben nun, daß die oben beschriebene Einwirkung der Lichtstrahlen durch die Atropinisierung in keiner Weise verändert wurde, das will besagen, daß die Uebertragung des Reizes durch das Pigment direkt auf die kontraktile Substanz der Radiärfasern erfolgte.

Daß aber auch Lichtreiz durch Pigment auf Nerven übertragen werden kann, davon überzeugte ich mich durch Bestrahlung des pigmenthaltigen Bauchstranges von *Sipunculus nudus*. Ich konnte durch Bestrahlung desselben sowohl mit unsichtbarem wie mit sichtbarem Licht Kontraktionen in dem zugehörigen Muskelbereich auslösen. Es dürfte diese Beobachtung um so wertvoller sein, als sie vielleicht im Stande ist, einen Fingerzeig zu geben für weitere Aufschlüsse über die Bedeutung der Pigmentflecke niederer Tiere. Denn es ist nach meinen Experimenten sehr wohl möglich, daß dem Pigment — wenigstens an manchen Stellen — die Rolle zukommt, den Reiz von Lichtstrahlen bestimmter Wellenlänge auf sonst nicht gegen diese Strahlen empfindliche Elemente zu übertragen. Weitere Experimente müssen in diese Fragen noch mehr Klarheit bringen.

Ueber elektrische Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium.

(Erste Mitteilung)

von

Alfred Coehn.

Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Februar 1906 von Eduard Riecke.

Das Verhalten der Salze des Ammonium-Radikals, NH_4 , nach ihren krystallographischen Eigenschaften, ihrem physikalischen und chemischen Verhalten ist vollkommen analog denen des Kaliums und Rubidiums. Und auch die Möglichkeit, dass das Ammonium selbst in metallischer Form auftreten könne, schien mit der Darstellung des Ammoniumamalgams erwiesen zu sein. Der einzige Einwand gegen die metallische Natur des Ammoniums im Amalgam beruhte auf einem Versuche von Landolt,¹⁾ welcher gezeigt hatte, dass das Ammoniumamalgam, in die Lösung von Schwermetallsalzen, z. B. Kupfersulfat, gebracht, nicht wie die Amalgame der Alkalimetalle das Schwermetall reduzierte. Ich konnte vor einiger Zeit zeigen,²⁾ dass unter leicht innezuhaltenden Bedingungen der Versuch von Landolt ein positives Resultat ergibt. Das Ammonium kann in zweifacher Weise aus dem Amalgam verschwinden. Entweder geht es — analog den Alkalimetallen — als NH_4 -Ion in Lösung oder es zerfällt in die Gase Wasserstoff und Ammoniak. Nur im ersteren Falle aber besteht die Möglichkeit, daß ein metallisches Ion aus der Lösung seine Ladung gegen das NH_4 -Ion austauscht und am Quecksilber reduziert wird. Die Tendenz zu dieser Wirkung, welche durch das Potential des

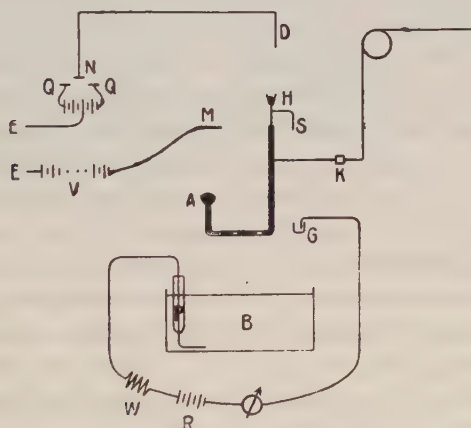
1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 6 (1868) 346.

2) Zeitschr. anorg. Chem. 25 (1900) 430, Zeitschr. phys. Chem. 38. 609. (1901.)

Ammoniums im Quecksilber gegeben ist, hängt nur wenig von der Temperatur ab, dagegen zeigt sich der Zerfall in Ammoniak und Wasserstoff stark abhängig von der Temperatur. Durch Abkühlung wird die Tendenz zu dem zweiten Zerfall herabgesetzt, ohne daß die erste wesentlich geändert würde. Und so gelingt es, bei etwa 0° mit Ammoniumamalgam Kupfer und auch wasserzersetzende Metalle wie Cadmium und Zink zu reduzieren. Damit ist erwiesen, daß das Ammonium im Amalgam sich wie ein Alkalimetall verhält.

2. In dem Zerfall des NH_4 in NH_3 und H haben wir einen Vorgang, wie bei keinem anderen Metall: den Uebergang eines Metalles in Nichtmetalle. Wohl ist ein ähnlicher Vorgang bei Elementen wie Tellur möglich. Aber deren metallischer Character ist wenig ausgesprochen, und der Uebergang vollzieht sich auch nur in langer Zeit. Beim Ammonium haben wir in der Analogie zu den Alkalimetallen den ausgesprochensten Metallcharacter, und die Umwandlung findet schon bei Zimmertemperatur sehr rasch statt.

Geht aber ein Metall in ein Nichtmetall über, so bedeutet das einen Rückgang der Dissociation von Elektronen innerhalb der



Substanz. Und geschieht dieser plötzlich, so kann man erwarten, daß Elektronen in die Umgebung gelangen und daß daselbst Erscheinungen sich zeigen werden, die ein Analogon zu den bei radioactiven Substanzen auftretenden darstellen.

Ich habe mir — in Anknüpfung an meine früheren Arbeiten über das Ammonium — die Aufgabe gestellt, nach derartigen Erscheinungen zu suchen.

3. Ein Quadrantelektrometer — in der von Dolezalek angegebenen Form — wurde so geschaltet, daß an dem Quadranten *Q* die beiden Pole einer 8 Volt-Batterie lagen, deren Mitte ebenso wie das Gehäuse des Elektrometers zur Erde geführt waren. Die Ableitung von der Nadel *N* wurde mit dünnem Draht auf Bernsteinstützen eine Strecke fortgeführt und endete als vertikales Drahtstück *D*. Diesem Ende konnte ein mit Quecksilber gefülltes Metallnäpfchen *H* bis zum Eintauchen von *D* entgegengeführt werden. Dann war die Quecksilbermenge, die sich bei *A* in einem unten zugeschmolzenen und von einem Platindraht durchsetzten Glasgefäß befand, metallisch mit der Elektrometernadel verbunden. Das ganze Gefäß wurde von einem Halter getragen, dessen Griff durch ein Bernsteinstück *K* unterbrochen war. Durch eine Schnur, die über eine Rolle gelegt und deren Ende bis zum Ablesefernrohr geführt war, konnte das Glasgefäß um eine Höhe von etwa 30 cm gehoben und gesenkt werden. War es oben, so stand es durch *D* in *H* nur mit der Elektrometernadel in Verbindung. War es an seiner tiefsten Stelle, so tauchte ein seitlicher Drahtansatz *S* in das mit Quecksilber gefüllte Gefäß *G*, und die Quecksilberkuppe *A* stand in dem Becherglas *B*. In diesem befand sich ein bis auf das untere Ende in Glas eingeschmolzener Platindraht *P*. Das Becherglas enthielt eine Lösung von Ammoniumbromid, welches mit *P* als Anode und dem Quecksilber in *A* als Kathode von der Stromquelle *R* aus elektrolysiert werden konnte. Ammoniumbromid bietet dabei den Vorteil, daß das am Boden des Gefäßes entstehende Brom dort liegen bleibt. Ferner war eine Hochspannungsbatterie von 200 Volt vorhanden, *V*, deren einer Pol zur Erde geleitet war, während der andere zu einer Metallplatte *M* über Bernsteinstützen geführt war. Diese Metallplatte war vertikal an einem Bernsteingriff verschiebbar, sodass sie, wenn *A* seine höchste Stellung einnahm, in bestimmter abgemessener Entfernung, wenn nicht anders angegeben immer 3 cm über *A* stand. Dann war die Leitung der Hochspannung von *V* zur Nadel *N* nur durch die 3 cm lange Luftstrecke zwischen *A* und *M* unterbrochen.

4. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß während *D* in *H* eintauchte, *A* also seine höchste Stellung 3 cm unter der Metallplatte *M* hatte, eine Erdleitung bei *D* aufgehoben und der Gang des Elektrometers 5 bis 10 Minuten beobachtet wurde. Da alles sorgfältig durch Bernstein isoliert war, blieb der Ausschlag konstant oder es fand nur eine geringe — wohl durch Staubteilchen herbeigeführte — Aufladung der Nadel statt, die ca. 0,1—0,3 mm pro Minute betrug.

Sodann wurde *A* vom Fernrohr her an der Schnur herab-

gelassen, dadurch der Kontakt *SG* geschlossen, und der Stromübergang in der Lösung zwischen *P* und *A* erzielt. Durch einen Widerstand *W* wurde die Stromstärke im Amperemeter auf bestimmter Höhe gehalten, die, wenn nicht anders angegeben, immer 0,007 Amp. betrug. Dabei war der Durchmesser der Quecksilberkathode in *A* ca. 0,6 cm.

5. Der typische Versuch zeigt folgenden Gang: *A* befindet sich in der oberen Stellung, also *D* in *H*. Die Erdleitung bei *D* wird aufgehoben und der Ausschlag beobachtet.

Der Ausschlag war		52,2
Nach 1 Min.		52,35
„ 2 „		52,43
„ 3 „		52,53
„ 4 „		52,53
„ 5 „		52,53
„ 6 „		52,52

Das Gefäß *A* wird in die Lösung herabgelassen, sodaß es in *G* taucht. Ein Strom von 0,007 Amp. geht 4 Minuten lang durch die Lösung. Man bemerkt an dem Aufsteigen der Quecksilberkuppe die Entstehung von Ammoniumamalgam.

Der Ausschlag beträgt am Ende der 4 Minuten 52,6.

Sodann wird das Gefäß *A* emporgehoben, sodaß es wieder in genau dieselbe Stellung kommt wie während der ersten 6 Minuten. Der Ausschlag bleibt noch einige Sekunden konstant. Dann tritt plötzliches Ansteigen ein.

Nach $\frac{1}{2}$ Minute	Ausschlag	70
„ $1\frac{1}{2}$ „	„	90
„ 2 „	„	aus der Skala.

6. Wird das Gefäß *A* statt in Ammoniumbromid in Kaliumbromid gebracht, sodaß Kaliumamalgam sich bildet, so zeigt sich der Effekt nicht.

7. Wird dagegen dasselbe Kaliumamalgam, mit welchem keine Wirkung eintrat, ohne Strom in die Lösung eines Ammoniumsalzes gesenkt, sodass durch das Kalium Ammonium ausgefällt wird, und wird dann wieder die obere Stellung unter der Platte gegeben, so tritt zwar ein schwächerer, aber doch deutlicher Effekt ein. Es scheint, daß die Anwesenheit eines anderen Alkalimetalls im Quecksilber die Beständigkeit des Ammoniumamalgams vergrößert. Stellt man durch Einbringen von metallischem Natrium im Quecksilber Natriumamalgam her und durch Eintauchen dieses in Ammoniumsalzlösung ein Natrium-Ammonium-Amalgam, so ist der bei reinem

Ammoniumamalgam sehr starke Effekt — wenn überhaupt vorhanden — nur sehr gering.

8. Der Effekt rührt nicht von verspritzenden Bläschen her. Man vermeidet diese, indem man das Quecksilber in dem kleinen Gefäß so hoch auffüllt, daß — nach der Ausdehnung während der Bildung von Ammoniumamalgam — die Kuppe herausragt, sodaß bei dem Emporziehen aus der Lösung die Flüssigkeit von der Kuppe herabläuft.

9. Der Effekt rührt nicht von Ammoniakdämpfen her. Denn wird das reine Quecksilber mit einer Lösung von Ammoniak überschichtet, dessen Dämpfe gegen die Platte gelangen, so tritt keine Wirkung ein.

10. Auch wenn Wasserstoff durch eine Lösung von Ammoniak geleitet wird und das Gemisch von Wasserstoff und Ammoniak sodann durch eine Quecksilberschicht streicht, zeigt sich die Wirkung nicht.

11. Entsprechend der früher gefundenen Tatsache, daß die Zersetzung in NH_3 und H bei niedrigerer Temperatur verhindert wird, während die Bildung von NH_4 -Ionen dabei stattfindet, ist der Eintritt des Effekts abhängig von der Temperatur.

War die Lösung ca. 30° warm, so trat der Effekt momentan, oder nach Verlauf von einigen Sekunden ein. Wurde dagegen die Lösung bei einer Temperatur von ca. 15° verwendet, so vergingen mehrere Minuten bis zum plötzlichen Eintritt der Wirkung. Man kann dann durch Beobachtung der Ammoniumamalgamkuppe genau angeben, wann die Bewegung der Elektrometernadel eintritt. Es bildet sich dann zuerst ein Ueberzug von feinen Blasen auf der Kuppe, die periodisch verschwinden und wieder erscheinen, bis plötzlich die Fläche metallisch blank aussieht, dann erst setzt der Effekt ein.

Bei höherer Temperatur wird die Kuppe sofort blank und der Effekt tritt dementsprechend gleich ein.

Es scheint, daß — dem früheren Ergebnis über Metallreduktion durch Ammonium entsprechend — bei niedrigerer Temperatur zuerst Ammoniumionen sich unter Reduktion von Wasserstoff bilden, während bei höherer Temperatur der den Effekt gebende Zerfall des NH_4 in NH_3 und H überwiegt.

12. Es ist nicht erforderlich, daß das Quecksilber in *A* mit der Nadel selbst in Verbindung gesetzt wird. Die Leitfähigkeit der Luft zeigt sich auch dann, wenn das Quecksilbergefäß *A* nach der Elektrolyse frei an dem isolierenden Bernsteingriff gehalten wird, während ein 2 cm darüber befindliches Drahtnetz mit der

200 Voltbatterie verbunden ist, über welchem eine Metallplatte sich befindet, die mit der Nadel verbunden ist.

13. Die wirksame Menge des Ammoniums ist außerordentlich gering. Berechnet man das durch Elektrolyse abgeschiedene Ammonium nach dem elektrochemischen Aequivalent, so nimmt man jedenfalls eine zu große Menge an, denn bei der Bildung des Ammoniumamalgams findet zugleich Wasserstoffentwicklung statt. Setzt man aber jenen Wert als Maximalwert, so ergibt sich, daß 0,007 Amp. in einer Minute 0,00004 gr. NH_4 abscheiden. Diese Menge zeigt noch vollkommen deutlichen Effekt.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie,
im Januar 1906.

**Ueber elektrische
Erscheinungen beim Zerfall von Ammonium.
(Zweite Mitteilung)**

von

Alfred Coehn.

Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1906 durch Eduard Riecke.

14. Die Frage nach der Natur der vom zerfallenden Ammonium ausgehenden Wirkung ist dahin zu beantworten, daß der Effekt wesentlich herrührt von positiv geladenen Teilchen, die vom zerfallenden Ammonium ausgesandt werden. Dies wird durch die folgende Versuchsreihe bewiesen.

Für diese wurde das Elektrometer, um es unempfindlicher zu machen, mit einem stärkeren Quarzfaden versehen und um die Empfindlichkeit durch Aenderung der angelegten Spannung besser variieren zu können, in der gewöhnlichen Schaltung verwendet. An die Nadel konnten 20—200 Volt gelegt werden¹⁾, das eine Quadrantenpaar lag mit dem Gehäuse zugleich an Erde, das andere blieb mit dem ersten verbunden bis nichts an der Versuchsanordnung mehr geändert wurde und konnte dann mit dem Teil, dessen Potential geprüft werden sollte, verbunden werden. Die Empfindlichkeit betrug, wenn nicht anders angegeben, 18 cm für ein Volt.

15. Ammoniumamalgam wurde in der früher angegebenen Weise elektrolytisch hergestellt, indem jetzt immer ein Strom von 0,01 Amp. während 3 Min. durch eine Lösung von Ammoniumsulfat, deren Temperatur auf 30° gehalten wurde, hindurchging. Durch

1) Herr Dr. F. Krüger hat in der No. 6 der phys. Zeitschr. eine neue außerordentlich bequeme Form von Hochspannungsbatterien zu 100 Volt beschrieben. Er hatte die Freundlichkeit, mir die vier ersten Exemplare davon zur Verfügung zu stellen.

eine einfache Vorrichtung, in der in der ersten Mitteilung skizzierten Art, konnte das Amalgam aus der Lösung gehoben, in Verbindung mit dem einen Quadrantenpaar gebracht und erst dann dessen Verbindung mit dem andern und der Erde aufgehoben werden. Die Schaltungsvorrichtungen waren so eingerichtet, daß dies immer in 5 Sekunden bewerkstelligt war, sodaß der Effekt von da ab beobachtet werden konnte.

16. Es wird zunächst die Platte *M* (siehe Figur der ersten Mitteilung) und die Hochspannungsbatterie *V* entfernt. Wird dann nach der Elektrolyse das Gefäß *A* durch den Bernsteingriff *P* isoliert in die Höhe gezogen (Fig. 1), sodaß in das Näpfchen *H* der Draht *D* eintaucht, der aber nicht wie in den vorigen Versuchen zur Nadel, sondern zu dem einen Quadrantenpaar führt, so zeigt sich deutliche negative Aufladung des Ammoniumamalgams.



Fig. 1.

Der Effekt der Selbstaufladung des Ammoniumamalgams bei seiner Zersetzung ist so stark, daß um ihn zu messen die Empfindlichkeit des Elektrometers bedeutend herabgesetzt werden mußte. Es wurden nur 20 Volt an die Nadel gelegt; dabei war die Empfindlichkeit 2,65 cm für ein Volt. Die Selbstaufladung des Ammoniumamalgams betrug unter den angegebenen Bedingungen ca. 7 Volt.

17. Wird wie in den früheren Versuchen elektrolytisch in genau gleicher Weise hergestelltes Natriumamalgam an die Stelle des Ammoniumamalgams gebracht, so lädt es sich nicht auf.

Wird dagegen das Natriumamalgam, welches zuerst keinen Effekt gegeben hatte, eine Minute in die Lösung von Ammoniumsulfat gebracht, so tritt — aber entsprechend der bei den früheren Versuchen hervorgetretenen größeren Beständigkeit des Natrium-Ammonium-Amalgams nach längerer Zeit (bis zu 13 Min.) — die negative Selbstaufladung ein.

Es ist also zu schließen, daß positiv geladene Teilchen von dem zerfallenden Ammonium ausgesandt werden.

18. Es wird jetzt über das Gefäß wieder die Metallplatte *M* gebracht (Fig. 2) und geprüft, ob die Selbstaufladung des Ammoniumamalgams durch eine darüber angebrachte positive oder negative Ladung beeinflusst wird. Bei der früheren Empfindlichkeit des Elektrometers mit dem dünneren Quarzfaden war sowohl bei

positiver wie bei negativer Ladung der Platte der Elektrometerausschlag über die Skala hinausgegangen, so daß ein Unterschied nicht bemerkt wurde. Dieser tritt nunmehr deutlich hervor: bei positiver Ladung der Platte erfolgt eine langsame und schwache positive Aufladung des Ammoniumamalgams, die im Maximum 8 cm beträgt. Bei negativer Ladung der Platte nimmt das Ammoniumamalgam sofort starke negative Ladung an, die 50 cm übersteigt.

Während also bei positiver Ladung der Platte die durch die leitend gewordene Luft zum Ammonium gelangende Ladung den Effekt der Selbstaufladung des Ammoniumamalgams überdeckt, superponiert sich bei negativer Ladung der Platte die von dieser ausgehende Ladung der Selbstaufladung des Ammoniumamalgams.

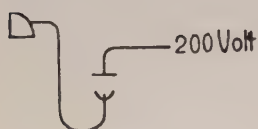


Fig. 2.

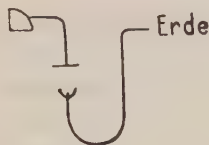


Fig. 3.

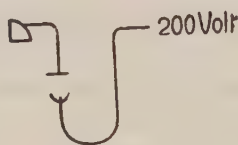


Fig. 4.

19. Wird nicht das Ammoniumamalgam, sondern die Platte mit dem Elektrometer verbunden (Fig. 3) und das mit der Erde verbundene Ammoniumamalgam darunter gebracht, so zeigt sich eine schwache (3 cm) aber doch deutliche positive Ladung der Platte. Die Kleinheit des Effectes läßt die durch den Sinn des Ausschlages unterstützte Vermutung offen, daß hier in der leitend gewordenen Luft ein Volta-Effect zwischen dem Ammoniumamalgam und der darüber befindlichen Kupferplatte sich geltend macht. Es wurde daher an die Stelle der Kupferplatte eine frisch geschnittene Natriumplatte gebracht, die gegenüber dem Ammoniumamalgam den Volta-Effect im umgekehrten Sinne zeigen müßte. Aber auch diese lud sich wie die Kupferplatte deutlich positiv.

20. Wird endlich, während die Platte mit dem Elektrometer verbunden bleibt (Fig. 4), das Ammoniumamalgam selbst mit der am andern Ende abgeleiteten Batterie von 200 Volt verbunden, so tritt bei positiver Ladung des Ammoniumamalgams an der Platte eine Ladung im positiven Sinne ein, welche 50 cm übersteigt, während bei negativer Ladung des Ammoniumamalgams der Ausschlag im Maximum 13 cm beträgt.

Es zeigt sich also, daß die Aussendung der posi-

tiven Teilchen durch positive Ladung des Ammoniumamalgams befördert, durch negative Ladung gehemmt wird.

21. Die Entstehung freier Ladungen beim Zerfall des Ammoniums ergibt sich sehr deutlich durch den folgenden Versuch. Es wird das Elektrometer in idiostatischer Schaltung verwendet (Fig. 5), so daß überhaupt keinerlei Elektrizitätsquelle an der Versuchsanordnung vorhanden ist.¹⁾ Die Nadel ist dabei

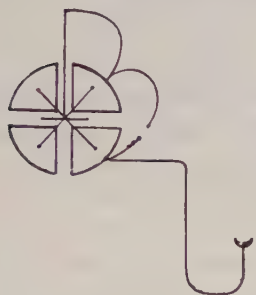


Fig. 5.

mit dem einen Quadrantenpaar und dem Gehäuse des Elektrometers verbunden, das andere Quadrantenpaar zunächst ebenso. Nach Verbindung des Gefäßes A mit dem zweiten Quadrantenpaar wird die Verbindung zwischen den Quadrantenpaaren aufgehoben: es tritt eine negative Ladung ein. Der erhaltene Ausschlag entspricht einer Aufladung zu ca. 7 Volt.

Bei Ersatz der Quecksilberoberfläche in A von 0,6 cm Durchmesser durch eine solche von 2 cm Durchmesser stieg die Aufladung bis auf 18,5 Volt.

Weitere Mitteilungen über Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniums sollen demnächst erfolgen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie,

Februar 1906.

1) Für diese idiostatische Schaltung erwies es sich als zweckmäßig, den Quarzfaden im Elektrometer durch einen solchen aus Platin zu ersetzen. Bei einem feuchten Quarzfaden besteht — jedenfalls durch Ungleichheit der Aluminiumhäkchen an seinen Enden — die Möglichkeit zur Ausbildung eines galvanischen Elements, wodurch die Nadel niemals völlig frei von Ladung zu erhalten ist. Für gewöhnlich ist das belanglos. Bei der idiostatischen Schaltung aber tritt es darin zu Tage, daß der Ausschlag bei Zuführung positiver und negativer Ladung zum Quadranten nach verschiedenen Seiten und zwar nicht in gleicher Größe sich bewegt. Wird dagegen ein Metallfaden verwendet, so ist die Nadel nach Ableitung frei von Ladung und der Ausschlag geht bei Zuführung positiver oder negativer Ladung nach derselben Seite.

Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption von Erdbebenwellen, die durch den Gegenpunkt des Herdes gegangen sind.

Von

G. Angenheister.

Vorgelegt in der Sitzung vom 23. December 1905 von E. Wiechert.

Mit 1 Tafel.

A. Bestimmungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Die große Uebereinstimmung einzelner Erdbebendiagramme, die von verschiedenen Beben desselben Herdes herrühren, kann zu der Annahme führen, daß die charakteristische Form des Diagramms im Wesentlichen von dem Weg herrührt, den die Erschütterung nahm.

Schwingt eine mächtige Erdscholle aus ihrem labilen Gleichgewicht in eine neue Lage, so pflanzen sich infolge dieses einen Stoßes nach allen Richtungen hin die Erschütterungen wellenförmig fort. Das Medium, durch das die Wellen gehen, ist nun nicht homogen, sondern weist Diskontinuitäten auf, die die Wellennormale brechen. Ferner können im Wege der Wellen Erdschollen liegen, die einer Eigenperiode fähig sind, welche von der ursprünglichen Periode der Wellen verschieden ist. Hier wird ein Teil der Wellenenergie absorbiert und mit der Eigenperiode der Schollen wieder ausgestrahlt. Da vielleicht bis zu einem gewissen Grade die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Periode und Amplitude ¹⁾ abhängig ist, so werden die Wellenzüge zeitlich nacheinander dahineilen. Nimmt man an, daß infolge der Erschütte-

1) S. Kusakabe Tokyo K. 2, S. 142, 1904.

rung vom Bebenherde sowohl transversale wie auch longitudinale Wellen ausgesandt werden, so müssen die longitudinalen, denen die größere Geschwindigkeit zukommt, den transversalen Wellen voraneilen. Die Oberflächenwellen selbst können durch Reflexion an Gebirgsmassen und durch andere örtliche Verhältnisse (z. B. Quertäler) in ihrer Richtung und Intensität geändert werden. Aus all diesen Gründen erhellt, daß die Erschütterungen des einen Stoßes im Erdbebenherd als eine Anzahl zeitlich auf einanderfolgender Wellenzüge mit verschiedener Periode die Beobachtungsstation passieren müssen und daher dort ein Diagramm liefern werden, daß um so weiter auseinandergezogen ist, je weiter der Herd der Störung entfernt und je kräftiger die Störung selbst war, denn dann können all die angeführten Momente um so stärker in die Erscheinung treten. Es soll hiermit nun nicht behauptet werden, daß im Herde bloß ein einziger Stoß erfolgt; dort wird die Ruhe infolge der Elasticität der Scholle erst allmählig eintreten. Auch werden sich kleine Spannungen noch nachträglich ausgleichen.

Je weiter der Weg ist, den die Wellen zurückgelegt haben, je später ihr Eintreffen am Beobachtungsort ist, desto schwächer ist ihre Energie. Das Diagramm wird also ein allmähliges Abklingen der Wellen mit der Zeit zeigen.

Gewisse Zeitpunkte im Diagramm sind aber vor andern ausgezeichnet. Betrachten wir die vom Epizentrum ringförmig ausgehenden Oberflächenwellen, so ist die Abnahme der Energie — eine vollkommen elastische Kugel vorausgesetzt — eine periodische Funktion des Weges, weil sich im Gegenpunkt zum Epizentrum die Wellen sammeln ¹⁾. Dort ist ein neuer Quellpunkt, von dem aus sich die Wellen wieder ringförmig ausdehnen, um die Beobachtungsstation *St* jetzt in entgegengesetzter Richtung zu passieren, wie vorher, und sich wieder im Epizentrum zu sammeln, von wo sie dann von neuem ausströmen und nochmals die Beobachtungsstation passieren können. Die Wellen, die zum ersten Mal *St* passieren, nennen wir W_1 , beim zweiten Durchgang durch *St* in entgegengesetzter Richtung W_2 , beim dritten Durchgang in ursprünglicher Richtung W_3 .

Die Zeitpunkte, wo W_2 und W_3 die Station *St* erreichen, sind bevorzugt, indem im langsam abklingenden Diagramm neue stärkere Wellenzüge auftauchen.

1) Deshalb kann auch unter Umständen im Gegenpunkt ein Beben wahrgenommen werden, das etwa in der Mitte zwischen Herd und Gegenpunkt nicht mehr merklich ist.

Da auf dem langen Wege viel von der Energie der Wellen absorbiert wird, so wird die Welle zum zweiten Mal die Beobachtungsstation nur mit geringer Energie passieren. Immerhin kann aber, wenn noch andere Wellenzüge in gleicher Zeit eintreffen, die einen anderen Weg genommen haben, die Energie von W_2 größer sein.

Dies läßt sich tatsächlich beobachten.

Es zeigen sich am Ende sehr starker, sehr weit entfernter Beben, oft ganz schwache regelmäßige Wellenzüge, deren Amplitude sehr langsam abnimmt, zuweilen stundenlang andauernd, mitten darin findet sich ein Anschwellen der Bewegung von anderer, wenn auch meist wenig verschiedener Periode, die man als W_2 ansprechen könnte. Jedoch ist dieser Fall für Berechnungen wenig geeignet, weil sich W_1 nur unsicher auffinden, und der Beginn von W_2 nur ungenau feststellen läßt.

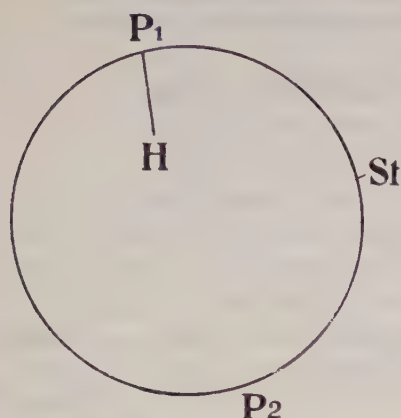
Noch schwieriger und unsicherer ist das Auffinden von W_2 bei den ungewöhnlich starken und weit entfernten Beben, da diese 4 bis 5 Stunden den Seismographen erheblich schwanken lassen.

Die Nahbeben wiederum, die ein verhältnismäßig kurzes Diagramm geben, haben bei uns meist nicht die ausreichende Intensität, um eine Welle durch den Gegenpunkt zu senden. Außerdem treten manchmal Nachstöße im Herd auf, deren Wellen bei der geringen Herddistanz bis nach *St* gelangen und dort die Ruhe, die zur Beobachtung von W_2 nötig ist, stören.

Am deutlichsten tritt W_2 hervor bei weit entfernten Beben, die bei uns mittelstarke Diagramme liefern, und deren Bewegungen nach 1—1½ Stunde erlöschen. Die etwaigen Nachstöße haben hier bei der großen Herddistanz nicht die Kraft bis nach *St* zu gelangen. Die Energie des Hauptstoßes aber ist ausreichend, da der Unterschied des Weges von W_1 und W_2 nicht allzugroß ist. Bei einer Herddistanz von 10000 km hat W_2 den 3fachen, bei 13300 km nur den doppelten Weg von W_1 zurückzulegen. Günstig für das Hervortreten von W_2 ist eine möglichst geringe mikroseismische Tagesunruhe. Da diese eine durchschnittliche Bewegung von 8^{sec} Periode die Welle W_2 eine solche von 18^{sec} hat, so ist für unsern Zweck wichtig, daß der Seismograph eine Periode hat, die näher an 18^{sec} liegt, weil er dann für W_2 empfindlicher ist.

Ist v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von W_2

$T_1 - T_2$ die Zeitdifferenz zwischen dem Eintreten von W_1 und W_2 in der Beobachtungsstation *St*,



P_1 das Epizentrum,

P_2 der Gegenpunkt des Epizentrums,

r der Erdradius

so ist

$$v = \frac{2 P_2 St}{T_1 - T_2} = \frac{2 r \pi - 2 P_1 St}{T_1 - T_2}$$

$$= \frac{40000 \text{ km} - 2 P_1 St \text{ km}}{T_1 - T_2},$$

Hat man einmal einen Mittelwert für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v von W_2

gefunden, so ist es andererseits möglich, einen Rückschluß auf die Herddistanz zu machen, was wichtig ist, wenn die Vorläufer fehlen und die Herddistanz unbekannt ist, während W_2 vorhanden ist. Die Herddistanz H ergibt sich dann gleich

$$H = \frac{40000 \text{ km} - (T_1 - T_2)^2 v \text{ km/sec}}{2}.$$

Die Genauigkeit der Bestimmungen von v ist abhängig von der Genauigkeit mit der die Herddistanz $P_1 St$ und $T_1 - T_2$ angegeben werden kann. Sind Vorläufer vorhanden, so läßt sich die Herddistanz aus dem Eintreten der beiden einleitenden Phasen und der Hauptbewegung berechnen, z. B. nach den empirischen Formeln von Láska. Der Beginn der ersten Störung ist meist leicht bis auf wenige Sekunden genau anzugeben. Bei der zweiten ist dies schwieriger, weil die beiden Störungen manchmal undeutlich in einander übergehen, oft auch nicht bloß ein, sondern mehrere deutliche Einsätze vorhanden sind. Ein Fehler von 1 min entspricht hier 1000 km Fehler in der Herddistanz. Am schwierigsten ist zuweilen der Beginn des Hauptbebens zu bestimmen, denn oft sind den kurzperiodigen Wellen der zweiten Vorstörung Wellen großer Periode (20–30^{sec}) überlagert, die schon dem Hauptbeben angehören. Ferner fällt der Anfang des Hauptbebens durchaus nicht immer mit dem Maximum der Bewegung zusammen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das Maximum der Bewegung sich im Zuge der langen Wellen umsomehr zum Ende hin verschiebt, je weiter der Bebenherd entfernt ist. Eine Vergleichung von Göttinger und Upsalaer Diagrammen deutet darauf hin.

In den folgenden Tabellen ist nach der angegebenen Formel die Geschwindigkeit v für verschiedene Beben berechnet worden.

Zu den Tabellen: I merklich II auffallend III stark

P = erster Vorläufer

S = zweiter „

L = Lange Wellen

Tabelle.

No.	Datum	Charakter	Phase	Zeiten Greenwich	Periode sec	A_s	A_n	$T_1 - T_s$	$T_2 - T_3$	H km	v km/sec
I.	11. VII. 05 Fig. I	u II	P	8 ^h 48 ^m 46 ^s						5750	3
			S	56 ^m 8 ^s							
			L	9 ^h 6 ^m							
			W_1	9 ^h 10 ^m	15—18	250	250				
			W_2	11 ^h 51 ^m	16—18	5	4	2 ^h 41 ^m			
II.	10. XII. 05 Fig. III	u II	P	12 ^h 46 ^m 54 ^s						$H_1 = 8600$ $H_2 = 10000$	$v_1 = 3,45$ $v_2 = 3$
			S	56 ^m 19 ^s							
			L	13 ^h 17 ^m							
			W_1	28 ^m	20		75	1 ^h 50 ^m			
			W_2	15 ^h 7 ^m	20		13				
III.	8. IX. 05 Fig. II	r III	P	1 ^h 46 ^m 32 ^s						1600	$v_1 = 3,4$ $v_2 = 3,1$
			W_1	1 ^h 50,7 ^m	9—15	500—1000					
			W_2	4 ^h 49 ^m	18—20	3		2 ^h 58 ^m ,3			
			W_3	5 ^h 6 ^m	17				17 ^m		
IV.	4. XII. 05	r II	P	7 ^h 10 ^m 43 ^s						3500	4,6
			S	7 ^h 15 ^m 7 ^s							
			L_n	19 ^m 31 ^s							
			L_n	21 ^m 43 ^s							
			W_1	20 ^m	12—18		150				
V.	17. XII. 05	I u	W_2	9 ^h 17 ^m	15		7	1 ^h 57 ^m		11600	
			$e L$	10 ^h 14 ^m							
			W_1	29 ^m	17	12	14				
			W_2	12 ^h 4 ^m	17	2,5	3	1 ^h 33 ^m			

Die Angaben sind den Diagrammen des Göttinger 1200 kgr Pendels entnommen.

H = Herddistanz

u = Herddistanz über 5000 km

r = „ 1000–5000 km.

A_e, A_s = EW und NS Komponente von A

A Amplitude der Erdbewegung gerechnet von einer Seite zur andern in μ gemessen.

Die Herddistanz ist bei I, II und IV aus den Vorläufern, v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach der angegebenen Formel aus H und $T_1 - T_s$ berechnet.

Zu No. 2. Die Herddistanz ist einmal aus P und S zu 8600 km dann aus P und L zu 10000 km berechnet, die beiden entsprechenden Werte von v sind 3,45 und 3,0, also um 15% verschieden.

Herr Dr. Åkerblom war so freundlich, die entsprechende Kurve aus Upsala zur Vergleichung nach Göttingen schicken zu lassen. Es ließ sich auch dort, wie näher von ihm ausgeführt ist, W_s finden¹⁾.

Zu No. 3. Die Herddistanz = 1600 km ist, da der Herd bekannt ist, (Kalabrien) aus der Karte entnommen.

Im kalabrischen Beben liegen die Verhältnisse zur Beobachtung der Welle W_s insofern günstig als das Epizentrum sehr nahe liegt und das Beben sehr stark ist. Es ist im Diagramm sowohl W_s wie W_2 zu erkennen. Die Zeitdifferenz zwischen dem Eintreten von W_s und W_2 , nenne ich $T_s - T_2$. Es läßt sich dann $T_s - T_2$ aus v und H berechnen, wobei ich für v den aus $T_1 - T_s$ berechneten Wert $v_1 = 3,4$ benutze

$$T_s - T_2 = \frac{2 P_1 St}{v} = \frac{2 H}{v} = \frac{3200}{3,4} = 941^s$$

$$= 15^m 41^s.$$

Andererseits wurde $T_s - T_2$ im Diagramm gemessen und zwar

$$T_s - T_2 = 17^m.$$

1) Will man die Zeitpunkte, wo W_2 an 2 verschiedenen Stationen auftritt, mit einander vergleichen, so ist es notwendig, die Diagramme selbst zu vergleichen; weil sichere Resultate nur zu erwarten sind, wenn sich in beiden Diagrammen charakteristische Wellen wiederfinden lassen. Die hier angegebene Zeit des ersten leisen Auftauchens von W_2 ist allein zum Vergleich mit andern Stationen nicht brauchbar; sie ist im Wesentlichen durch die Empfindlichkeit des Instrumentes und durch örtliche Verhältnisse bedingt.

Der berechnete und der gemessene Wert von $T_2 - T_3$ stimmen gut mit einander überein.

Es läßt sich auch umgekehrt aus $T_2 - T_3$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit berechnen:

$$v_2 = \frac{2H}{T_2 - T_3} = \frac{3200 \text{ km}}{1020^s} = 3,1 \text{ km/sec.}$$

Diese flachen sinusförmigen Wellen W_2 und W_3 sind wohl sicher keine Nachstöße vom kalabrischen Herd, denn Nachstöße haben ein ganz anderes Aussehen. Beim Balkanbeben vom 8. zum 9. November 1905 sind z. B. solche Nachstöße vorhanden. Sie sind von viel kürzerer Periode und schärferen Einsätzen. Ferner haben sie Vorläufer, aus denen sich die Herddistanz wie für das Hauptbeben berechnet. In den Kurven aus Upsala vom 8./9. November treten dieselben Nachläufer auf, jedoch ebenso wie das Hauptbeben zeitlich später wie in Göttingen, während sie doch, gehörten sie einer Welle W_2 an, in Upsala früher eintreffen müßten als in Göttingen.

Zu No. 4. Die langen Wellen treten schon während der zweiten Vorstörung auf; die Herddistanz von 3500 ist nicht sehr genau. Der Wert für v ist bedeutend größer als bei den andern Beben; es würde der mittlere Wert $v = 3,2$ einer etwa doppelt so großen Herddistanz entsprechen. Etwa 39^m später als W_2 taucht noch eine Welle auf; für diese als W_3 würde sich $v = 3,0$ berechnen.

Zu 5. Hier fehlen die Vorläufer, während W_2 vorhanden ist. Die Herddistanz läßt sich also nach der angegebenen Formel aus T' und v berechnen. Nimmt man v als bekannt $= 3,2$ an, so ergibt sich für die Herddistanz 11600 km. Der Typus des Bebens ist in der Tat der eines sehr weit entfernten.

Für die drei ersten Beben schwankt v zwischen 3 und 3,4 km/sec. Das Mittel ist 3,2 km/sec. Der Mittelwert aus allen Beobachtungen ist $v = 3,46$.

Diese Uebereinstimmung ist sehr gut. Omori hat in seiner Arbeit Werte für v angegeben, die zwischen 6,3 und 2,9 km/sec. schwanken.

B. Bestimmung der Absorption der Energie.

Die Absorption der Energie der Oberflächenwelle W_1 auf ihrem Wege d bis zu ihrer Rückkehr nach St. als W_2 läßt sich aus den Amplituden A_1 und A_2 von W_1 und W_2 sowie aus der zwischen dem Auftreten von W_1 und W_2 verflossenen Zeit $T_1 - T_2$ berechnen.

Wäre die Erde eine vollkommen elastische Kugel, und fände eine Absorption nicht statt, so müßte, — eine Ausbreitung längs der Oberfläche vorausgesetzt, — $\frac{2\pi\tau - 2H}{v}$ Sekunden nach dem Eintreffen von W_1 in St das Beben zum zweiten Male St passieren und zwar mit gleicher Stärke; es müßte also $A_1 = A_2$ sein. Ist nun $A_1 > A_2$, so ist dies eine Folge der Absorption.

Anders liegt der Fall, wenn man eine Welle in den Diagrammen zweier Stationen vergleicht, die ungleiche Herddistanz haben, und aus der Abnahme der Amplitude die Absorption bestimmen will; denn, abgesehen von der Absorption, breitet sich die Energie ringförmig aus, um sich im Gegenpunkt zu sammeln und sich von dort aus wieder auszubreiten u. s. w. Verfolgt man in der Vorstellung die Welle in ihrem Lauf über die Erdoberfläche, so sieht man also, wie sich die Amplitude periodisch vergrößert und verkleinert. Hierzu erst kommt die Aenderung der Amplitude durch Absorption. Ohne Absorption ist der gesamte Betrag der Energie der ringförmig sich ausbreitenden Störung auf jedem Ringe vom Epizentrum zum Gegenpunkt von derselben Größe. Durch Absorption wird dieser Betrag pro Wegeinheit in der Bewegungsrichtung um denselben Bruchteil vermindert, wenigstens in erster Annäherung.

Da die Energie sich z. B. im I. Quadranten ausbreitet, nimmt die Amplitude und damit die Geschwindigkeit der Bodenbewegung von Ort zu Ort ab. Ob hiermit eine Aenderung der Absorption verbunden ist, soll hier nicht berücksichtigt werden.

Es ist möglich, daß die Absorption eine Funktion der Deformationsgeschwindigkeit ist. Das frühzeitige Verschwinden kurzperiodiger Wellen aus den Diagrammen hat wohl zum Teil hierin seinen Grund. Bei gleicher Amplitude nämlich kommt den Wellen kurzer Periode eine größere Deformationsgeschwindigkeit und damit wohl eine größere Absorbierbarkeit zu als den Wellen langer Periode. In Fernbeben diagrammen finden sich im Zuge der Oberflächenwellen nur äußerst selten kurze Perioden.

Nennt man nun a den Absorptionskoeffizienten, J_1 und J_2 die Energie von W_1 und W_2 , so ist näherungsweise

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-ad},$$

$$a = \frac{1}{d} \lg \text{nat} \frac{J_1}{J_2} = \frac{2,3}{d} \lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2,$$

$$d = v (T_1 - T_2),$$

$$v = \frac{\lambda}{t},$$

wo λ Wellenlänge und t Periode der Erdbebenwelle bedeutet.

$$d = \lambda \frac{T_1 - T_2}{t},$$

$$a = 2,3 \cdot \frac{1}{\lambda} \frac{\lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2}{\frac{T_1 - T_2}{t}}.$$

Da λ bisher noch nicht experimental bestimmt werden konnte, so ist der obige Ausdruck einstweilen nicht zu berechnen.

Ich nehme an, daß $v = \frac{\lambda}{t}$ eine Konstante ist, und setze

$$av = \frac{2,3}{T_1 - T_2} \lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2,$$

av muß dann eine für alle Beben konstante Größe sein. Der Ausdruck $\frac{2,3}{T_1 - T_2} \lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2$ enthält nur Größen die im Seismogramme zu messen sind.

A_1 und A_2 die in der Tabelle angegebenen Amplituden der Bodenbewegungen sind aus den Amplituden der Diagramme und aus der scheinbaren Indicatorvergrößerung \mathfrak{B} berechnet worden, wobei die Abhängigkeit der scheinbaren Indicatorvergrößerung periodischer Störungen von der Periode der Störung und von der Dämpfung berücksichtigt ist. Vergl. E. Wiechert, Theorie der automatischen Seismographen, Abhandl. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-physik. Klasse. N. F. Bd. II, No. 2. 1903, S. 78, 105.

V = wirkliche Indicatorvergrößerung

t = Periode der Bodenbewegung

T_0 = Reducierte Eigenperiode

τ = Relaxationszeit

$\varepsilon : 1$ = Dämpfungsverhältnis

$$\mathfrak{B} = \frac{V}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{t}{T_0}\right)^2\right)^2 + 4\left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2 \left(\frac{t}{T_0}\right)^2}},$$

wobei

$$\left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2 = \frac{0,733^2 (\lg \varepsilon)^2}{1 + 0,733^2 (\lg \varepsilon)^2},$$

wie sich aus leichter Umformung der dort angegebenen Gleichungen ergibt.

Berechne ich nun $a \cdot v$ für die fünf Beben, so erhalte ich

I	II	III	IV	V
$a \cdot v = 0,00080$	$0,00058$	$0,00108$	$0,00088$	$0,00056,$

$a \cdot v$ ist die Absorption pro Zeiteinheit; setze ich v gleich $3,2$ km/sec., so erhalte ich

I	II	III	IV	V
$a = 0,00026$	$0,00018$	$0,00034$	$0,00028$	$0,00018$

a ist die Absorption pro km.

Ferner läßt sich a berechnen aus der Formel

$$a = \frac{2,3}{d} \lg \left(\frac{A_1}{A_2} \right),$$

wenn man für d den Weg einsetzt, den W_1 zurückgelegt hat bis zur Rückkehr nach St. als W_1

$$d = 2(r\pi - H) \text{ km} = 2(20000 - H) \text{ km},$$

wo H die Herddistanz ist.

Da im I. Teil v aus der Herddistanz bestimmt ist

$$v = \frac{2(r\pi - H)}{T_1 - T_2},$$

so führen für unsere Betrachtung beide Formeln für d zu identischen Werten, denn

einmal ist

$$d = v(T_1 - T_2),$$

sodann

$$d = 2(r\pi - H),$$

also

$$v(T_1 - T_2) = 2(r\pi - H),$$

$$\frac{2(r\pi - H)}{T_1 - T_2} (T_1 - T_2) = 2(r\pi - H).$$

Gelingt es aber v unabhängig von der Herddistanz H zu bestim-

men z. B. durch Messung von λ oder durch Beobachtung der Eintrittszeiten derselben Oberflächenwelle an zwei verschiedenen Stationen, wobei die Fortpflanzungsrichtung bekannt sein muß, so kontrollieren sich beide Formeln für d , da d einmal aus H und das andere Mal aus $T_1 - T_2$ und der unabhängig von H bestimmten Geschwindigkeit berechnet wird. Hierzu fehlen zur Zeit noch die geeigneten Daten.

Die einzelnen Werte für den Absorptionskoeffizient bei ganz verschiedenen Beben stimmen genügend überein. Die Größenordnung von a läßt sich wohl mit Sicherheit erkennen.

Während der Zeit der Drucklegung wurde noch folgender Fall beobachtet und konnte in der Korrektur beigelegt werden. Beim Fernbeben von 1906 Febr. 27 21^h trat W_2 auf. $T_1 - T_2 = 140^m$. Aus den Vorläufern berechnet sich die Herddistanz auf etwa 6500 km. A_E ist für $W_1 = 35^\mu$ für $W_2 = 0,7^\mu$. Die Berechnung ergibt

$$v = 3,2 \text{ km/sec.}$$

$$a \cdot v = 0,00093$$

$$a = 0,00029.$$

Vergleichung der Diagramme aus Upsala und Göttingen von Fernbeben, deren Wellen die Erde umkreist haben.

Von

F. Åkerblom.

Vorgelegt in der Sitzung vom 23. December 1905 von E. Wiechert.

In Fernbebenregistrierungen sind mehrfach Nachstörungen beobachtet worden, von denen angenommen wurde, daß sie die Erde über den Antipodenpunkt umkreist haben¹⁾. Leider sind sie meist sehr schwierig unter den anderen Anschwellungen des Nachbebens zu erkennen. Unter solchen Umständen scheint es von Wichtigkeit zu sein, daß die Vergleichung der Seismogramme zweier Stationen bisweilen ein gutes Mittel bietet, eine derartige Nachstörung daran zu erkennen, daß sie entgegen der Fortpflanzungsrichtung des Hauptbebens eintrifft. Zwei Beispiele für diesen Fall werden im folgenden beschrieben.

Die astatischen 1200 resp. 1000 kg - Pendel nach Wiechert, die in Göttingen und Upsala aufgestellt sind, haben am 22. Januar 1905 ein sehr entferntes Beben aufgezeichnet. Die hier in Betracht kommenden Teile der Diagramme sind auf der beige-fügten Tafel lithographisch wiedergegeben. Betrachtet man sie, so wird es auffallen, daß die Seismogramme aus Upsala und Göttingen im Anfang des Hauptbebens ziemlich verschieden aussehen. Diese Erscheinung rührt hauptsächlich davon her, daß die Eigen-

1) Vgl. F. Omori Publications of the Eartquake Investigation Committee in For. Languages. No. 13, S. 119—124. Tokyo 1903. — G. Angenheister Notiz über Erdbebenwellen, die durch den Gegenpunkt des Herdes gegangen sind. Diese Zeitschrift, Heft I. 1906.

schwingungen des Göttinger Seismographen zu der betreffenden Zeit eine viel größere Periode als diejenige des Upsala Seismographen hatten ($15^{\circ}6$ gegen $9^{\circ}0$). Dadurch sind in Göttingen die Wellen mit großen Perioden relativ stark hervorgehoben. Bei der Vergleichung der Kurven muß man natürlich auch die verschiedenen Maßstäbe für die Zeit berücksichtigen. (In Upsala 1 Min. = 15 mm, in Göttingen 1 Min. = 19 mm).

Ungefähr 8 Minuten nach dem Auftauchen des Bebens setzt in Upsala, um $3^h 7^m 35^s$, ein Einsatz, der zum zweiten Vorläufer gehört, sehr scharf ein. Derselbe Einsatz erscheint in den Göttinger Seismogrammen 31 Sek. später.

Im Anfang des Hauptbebens zeigen die Seismogramme der *N-S* Komponenten von den beiden Stationen, unter anderen Wellen, Wellen mit Perioden von 60–70 Sek. (Amplitude der Erdbewegung in Upsala ungefähr 0.4 mm, in Göttingen 0.5 mm). In dem Nachbeben kommen in Upsala nur Perioden von 12–25 Sek. vor, deren Amplituden nach $4^h 25^m$ nie größer als 0.01 sind bis zu $4^h 36^m 0$, wo eine auffallende Welle im Seismogramm der *N-S* Komponente (dagegen nicht in der *E-W* Komp.) mit einer Periode von ungefähr 67 Sek. und einer Amplitude von 0.17 mm erscheint. Diese Nachstörung erscheint in Göttingen (mit einer Periode von 60^s und einer Amplitude von 0.12 mm) um $2^m 4$ früher als in Upsala. Bei der Vergleichung der Seismogramme möchte ich den Unterschied der entsprechenden Phasen, freilich mit einiger Unsicherheit, zu $2^m 1$ schätzen.

Da der Einsatz, der zum zweiten Vorläufer gehört, später, die Nachstörung aber früher in Göttingen als in Upsala erscheint, muß man annehmen, daß sie von entgegengesetzten Richtungen gekommen sind, und daß also die Nachstörung die Erde über den Antipodenpunkt umkreist hat.

Da der Erdbebenherd noch nicht bekannt ist, ist durch diese Nachstörung keine Schätzung der Geschwindigkeit gewonnen, womit die Welle um die Erde gelaufen ist.

Es ist bemerkenswert, daß die in diesem Beispiel besprochene Nachstörung den Wellen entspricht, die die größten Perioden haben und die im Anfange des Hauptbebens vorkommen. Die von Omori bemerkten Nachstörungen entsprechen dagegen Wellen mit einer mittleren Periode, die im Hauptbeben etwas später hervortreten. —

Ein zweites Beispiel liefert das auch von Angenheister ¹⁾

1) Angenheister l. c.

erwähnte Erdbeben vom 10. Dec. 1905. Ein Einsatz des ersten Vorläufers dieses Bebens ist in Upsala um 12^h 46^m 0^s und in Göttingen 54^s später registriert. Die von Angenheister besprochene Nachstörung ist in den Göttinger Seismogrammen von 15^h 7^m bis zu 15^h 31^m zu finden. Sie zeigt zwei Maxima, ein größeres um 15^h 10^m und ein kleineres um 15^h 14^m. In der Registrierung aus Upsala ist diese Nachstörung nur von 15^h 14^m bis zu 15^h 19^m bemerkbar und somit später als die Maxima in Göttingen auftraten. Die Verhältnisse sind also analog mit denen des ersten Beispieles. Nur ist zu bemerken, daß in diesem zweiten Beispiel die Periode der Nachstörung 20 Sek. beträgt und nicht der größten sondern einer mittleren Periode des Hauptbebens entspricht.

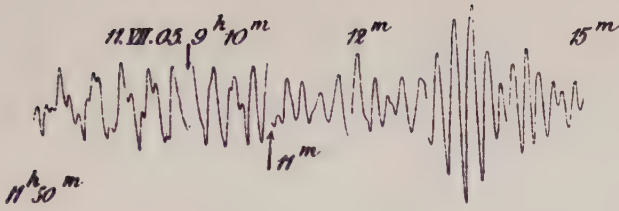


Fig. 1.

8.IV.05. 4 h 49 m

Fig. 2.
5 h

5 h

6 m

Fig. 3.

10.VI.05. 13 h 20 m

28 m

29 m

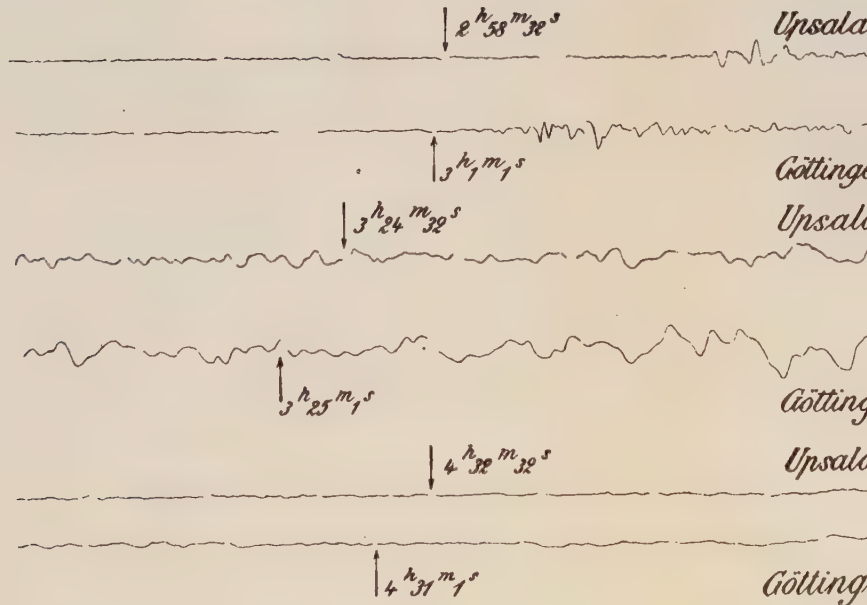
15 h 10.VI.05.

7 m

10 m

Erdbeben 2

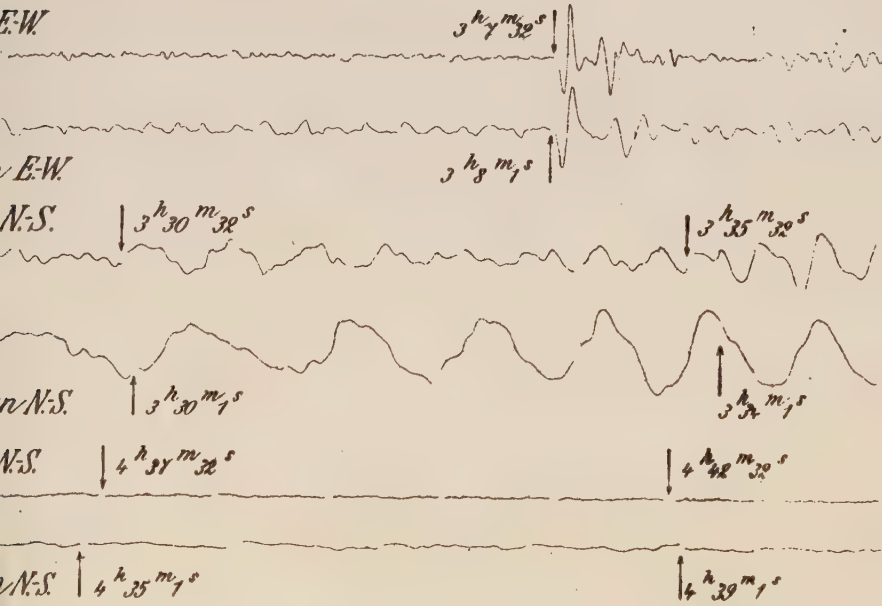
Vergleichung der Registrierung



ebendiagramme.

2. Januar 1905.

von Upsala und Cöttingen.



Seismische Registrierungen in Upsala Oktober 1904 — Mai 1905.

Von

Filip Åkerblom.

Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Februar 1906 durch E. Wiechert.

Anfang Oktober 1904 ließ Herr Prof. Hildebrandsson zu Upsala ein astatisches 1000 kg-Pendel nach Wiechert¹⁾ im Meteorologischen Observatorium in einem dazu besonders gebauten unterirdischen Keller aufstellen. Der Fußboden des Kellers liegt nur $\frac{1}{2}$ à 1 Meter über dem Urgebirge und das Seismometer ist auf einem direkt darauf gebauten Granitsockel befestigt. Der Apparat wurde vom Mechaniker G. Bartels, Göttingen gebaut und auch von ihm in Upsala aufgestellt.

Der vorliegende Bericht enthält die Verarbeitung der Seismogramme, die während der Zeit, 8. Okt. 1904 — 31. Mai 1905 in Upsala registriert wurden.

In den Tabellen habe ich folgende, am Geophysikalischen Institut in Göttingen üblichen Bezeichnungen benutzt²⁾.

Charakter des Erdbebens:

I = merklich, *II* = auffallend, *III* = stark.

d = terrae motus domesticus = Ortsbeben (am Orte fühlbar).

v = " " vicinus = Nahbeben (unter 1000 km).

r = $\frac{r}{2}$ " " remotus = Fernbeben (1000—5000 km).

u = " " ultimus = sehr fernes Beben (über 5000 km).

1) E. Wiechert, Ein astatisches Pendel hoher Empfindlichkeit zur mechanischen Registrierung von Erdbeben. Beiträge zur Geophysik VI. Leipzig 1903.

2) Wöchentliche Erdbebenberichte des Geophysikalischen Institutes der Universität. Göttingen 1906.

Phasen:

P = undae primae = erste Vorläufer.

S = „ secundae = zweite Vorläufer.

L = „ longae = Hauptbeben („lange Wellen).

M = „ maximae = größte Bewegung im Hauptbeben.

[Verschiedene relativ größte Bewegungen werden durch besondere, M zugefügte Indices bezeichnet].

C = coda = Nachläufer.

F = finis = Erlöschen der sichtbaren Bewegung.

Art der Bewegung:

i = impetus = Einsatz.

e = emersio = Auftauchen.

T = Periode = doppelte Schwingungsdauer.

A = Amplitude, gerechnet von einer Seite zur anderen.

Δg = größte Beschleunigung während einer Schwingung.

[Δg — nicht aber A — stellt ein Maß für die Intensität der Erderschütterung dar].

$A_e, \Delta g_e$ = E—W Komponenten von A und Δg .

$A_s, \Delta g_s$ = N—S „ „ „ „ „

Zeit und Maß:

Zeit = mittlere Greenwicher, gezählt von Mitternacht zu Mitternacht.

μ = Mikron = 1/1000 Millimeter.

Milligal = 1/1000 Gal; Gal = Centimeter-Sekunden-Einheit der Beschleunigung.

[Bei periodischen Schwingungen ist $\Delta g = \text{ca. } \frac{2A}{T^2}$, wenn Δg nach Milligal, A nach Mikron, T nach Sekunden gerechnet wird].

Bis zum Ende Dec. 1904 war das Pendel fast ungedämpft, die Luftkanäle der Luftdämpfer standen offen. Für diese Zeit habe ich die Amplitude der Erdbebenwellen in Millimeter angegeben, so wie sie auf den beruften Papierstreifen abgelesen wurden. Vom ersten Januar ab war dagegen schon eine größere Dämpfung eingeschaltet und seither habe ich aus den auf den Streifen abgelesenen Amplituden die entsprechenden Bewegungen der Erdoberfläche berechnet und in den Tabellen eingeführt. Die mikroseismische Bewegung habe ich nur für die Zeit nach dem ersten Januar angegeben.

Die beruften Papierstreifen wurden vom Uhrwerk des Appa-

rates mit einer Geschwindigkeit von 15 mm in der Minute herumgedreht. Die Kontaktuhr markierte die Zeit, für jede Minute durch Unterbrechung der Registrierung während 3 Sekunden und für jede Stunde durch eine Unterbrechung während 10 Sek. Der Uhrstand wurde wenigstens einmal, im allgemeinen zweimal wöchentlich durch Vergleichung mit einem transportablen Kronometer der Sternwarte erhalten.

Die für die Auswertung der Diagramme nötigen Konstanten des Apparates wurden nach den Anweisungen Wiecherts bestimmt¹⁾. Hierbei wurde eine Ungleichförmigkeit in der Wirkungsweise des Apparates bemerkt, die in der nächsten Zukunft beseitigt werden wird. Die reduzierten Perioden der Eigenschwingungen des Pendels ebenso wie die Indikatorlänge waren nämlich für verschiedene Azimuten verschieden. Sie erhielten ihre größten und kleinsten Werte, wenn die Ausschläge und Schwingungen in den Richtungen *SW—NE* oder *SE—NW* stattfanden. In jener Richtung waren die Indikatorlänge $J = 6400$ Meter und die reduzierte Schwingungsperiode $T_0 = 10.5$ Sek. In dieser Richtung dagegen $J = 3200$ M., $T_0 = 7.3$ Sek. Die Indikatorvergrößerung V war für alle Richtungen ungefähr 235. Die Relaxationszeit τ war, von Januar ab, für Schwingungen in allen Richtungen circa 5 Sek.

Die Vergrößerung

$$v = V: \sqrt{\left(1 - \frac{T^2}{T_0^2}\right)^2 + 4 \left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2 \frac{T^2}{T_0^2}}$$

bei einer periodischen Bewegung mit der Periode T wurde wegen der besprochenen Ungleichförmigkeit verschieden je nach der Richtung der Bewegung. Da es doch zu umständlich gewesen wäre, jedesmal die Bewegungsrichtung zu berücksichtigen, so habe ich immer die in den Tabellen in μ angegebenen Amplituden aus den in mm abgelesenen Werten einfach durch Division mit dem arithmetischen Mittel von dem größten und dem kleinsten Werte, die T entsprechen, ermittelt.

Die Angaben über die Mikroseismische Bewegung beziehen sich immer auf die Stunde 7^h30^m—8^h30^m Vormittags.

Die Auswertung der Seismogramme habe ich nach dem Vorschlag des Herrn Professor Wiechert auf dem Geophysika-

1) E. Wiechert, l. c. S. 445—448. — Theorie der automatischen Seismographen. Abhandlungen d. K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen 1903, S. 78 ff.

lischen Institut in Göttingen ausgeführt. Für die große Freundlichkeit mir sein Institut in solcher Weise zu öffnen, sage ich ihm hier meinen herzlichsten Dank.

Dadurch gewann ich den großen Vortheil, die Seismogramme aus Upsala mit den entsprechenden aus Göttingen vergleichen zu können. Für den vorliegenden Bericht habe ich diese Gelegenheit in solchen, ziemlich oft vorkommenden Fällen benutzt, wo besondere Erdbebenphasen so ähnlich in Upsala und in Göttingen registriert wurden, daß man in den Registrierungen ganz genau die entsprechenden Punkte finden konnte. Durch einen solchen direkten Vergleich der Kurven bekommt man den Zeitunterschied des Auftretens derselben Phase an den beiden Stationen viel zuverlässiger, als wenn man die in veröffentlichten Berichten vorkommenden Zeitangaben für die Hauptphasen des Bebens vergleicht. Es kann nämlich vorkommen, daß in den Berichten aus verschiedenen Stationen verschiedene Phasen der Erdbewegung für den Anfang einer Hauptphase gehalten wurden. Aber auch abgesehen von dieser Möglichkeit, wird oft der Anfang einer Hauptphase ein wenig willkürlich angegeben. Außerdem ist man bei einem direkten Vergleich der Kurven nicht zu den Einsätzen der Hauptphasen beschränkt. Alle hier unten in den Kolumnen der Bemerkungen eingeführten Angaben über den Zeitunterschied zwischen dem Auftreten in Upsala und Göttingen von derselben Phase, wurden durch solche direkten Vergleichen erhalten.

Erdbebenregistrierungen Okt. — Dec. 1904.

Nr.	Datum 1904	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Amplituden der Schreib- stifte		Bemerkungen.
						A _s mm	A _N mm	
1	Okt. 8	IIu	i L M C F	18 ^a 58 ^m 32 ^s 19 18.8 24 50	8' 20 12	1.0 2	1.0 4	
2	" 9	IIIr	iP S iL M C F	13 55 42 58 40 14 0 21 0.4 15 5	6 1 28 5 16 12	7 6 8 44	 37	
3	" 10	I(u)	e M ₁ M ₂ C F	17 49.5 50.2 50.9 18 0	 20 13 8	1.5 4.2	1.1 2.3	
4	" 22	I(u)	e M _s M _N F	18 18 20.1 21.3 30	 12 12	0.3 0.2		
5	" 23	III d	iP iL	10 28 7 28.9 29 0 ¹⁾	0.7 —1.5 7 7	10 4 11	2.1 2.2 9	Erdbeben gefühlt in den drei Skandinavischen Ländern.

1) Die beiden Schreibarme wurden losgeschleudert. Der zu der E—W Comp. gehörige hatte doch unmittelbar vorher einen Ausschlag von 75 mm nach der einen Seite der Ruhelage gezeichnet.

Nr.	Datum 1904	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Amplituden der Schreib- stifte		Bemerkungen.
						A_E mm	A_N mm	
6	Okt. 28	Iu	eP iS M M _N ¹ M _{E-2} F	14 ^h 9 ^m 13 ^s 15 36 45 49 54.7 15 10	7—11 30 30 22	1.2 0.3 0.5 1.2	0.8 0.7 0.4 0.4	Gefühlt auf Java.
7	Nov. 6	Iu	e M F	4 50 5 5 5 15	13—16 15	0.9 2	1.1	
8	" 9	Iir	e(P) (S) (L) M _N M _E C F	3 39 38 45 59 47.2 52.7 52.8 54.0 4 10	10 6 8 10 10 8	0.8 3.8 3 4.2	0.4 1.0 5.7 6 2	
9	" 22	Iu	e (L) M _E M _N C F	1 42 2 8.4 13.4 17.2 50	18 20 23 20 18	0.3 1.0 1.0	1.0	
10	" 27	Iu	e M F	7 41 55 8 15	16	0.2	0.3	
11	" 30	Iu	e M	15 10 14.5	20 20	0.4	0.4	
12	Dec. 2	Iu	i(S) (L) M _E C F	2 43 22 58.7 3 11 30	20 16	1.2	0.8	
13	" 11	Iu	e M F	9 49 58 10 10	20	0.7	0.5	
14	" 11	Iu	(S) ¹⁾ (L) M ₁	17 35 25 18 0 5	40	0.5	0.2	

1) In Göttingen 70' früher

Nr.	Datum 1904	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Amplituden der Schreib- stifte		Bemerkungen.
						A _S mm	A _N mm	
	Dec. 11		M ₂ C F	18 ^h 14 ^m 35	25 18	0.8	0.5	
15	" 16	I(r)	e M F	7 27 28.6 35	9	4.7	1.3	
16	" 19	Iu	e M ₁ M ₂ C F	18 50 19 5 18.5 50	45 24 20	0.5	0.8 1.5	
17	" 20	IIu	iP iS ¹⁾ i L M _N M _S C F	5 57 6 6 7 49 13 48 24 25.5 26.4 8 20	12 8 32 25 36 18	9.5 6 8	12.2 3.7 4	1) In Göttingen 18' früher.
18	" 21	Iu	e M F	2 0 27.5 40	20	0.4	0.3	
19	" 22	Iu	eM	6 52	20	0.2	0.2	
20	" 27	Iu	iP iS (L) F	22 56 12 23 4 8 12.3 19.0 30	4 1 4 16 (24)	0.4 0.4	0.4 1.1 0.4 (0.2)	
21	" 28	I(u)	eM F	6 27 35	14	0.4		

Erdbebenregistrierungen Januar—Mai 1905.

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
						A _N	A _{N'}	Δ _{g,N}	Δ _{g,N'}	
1	Jan. 9	Iu	e F	6 ^h 30 ^m 37 45	s 16	μ 11	μ 20	0.09	0.16	Die Zeitangaben sind nur ungefähr angegeben, weil die Zeitmarkierung einige Stunden versagt hat.
2	" 13	II u	S ¹⁾ L M ₁ M ₂ C F	13 49 54 14 19 25 23.5 28 55	30 24 18	50 60	50 150	0.1 0.2	0.1 0.5	
3	" 13	Iu	e M _N M _{N'} C F	19 12 14 20 35	20 20 16	12 6	6 16	0.06 0.03	0.03 0.08	
4	" 19	Iu	d M F	22 52 23 4 10	38	24	32	0.03	0.04	
5	" 20	IIr	iP ²⁾ iS ²⁾ L ²⁾ M _N M _{N'} C F	2 37 13 41 2 43 52 45.8 47.8 3 25	1.4 5—6 8 8 8 8	2 9	1 7 6 100	0.1 0.3 2.5	1 0.4 3	Zerstörendes Beben Thessalien. 2) In Göttingen P 68' früher S 124 " L 196 "
6	" 20	Iu	e M F	18 29 43 19	30	40	30	0.09	0.07	
7	" 22	IIu	eP i iS ³⁾	2 59 57 3 0 56 7 35	14 8 2—4 12	13 8 2 67	9 3 2 30	0.13 0.25 0.4 0.9	0.09 0.09 0.4 0.4	3) In Göttingen 31' später.

r.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
						A _E	A _N	Δ _{gE}	Δ _{gN}	
	Jan. 22		(L)	3 ^h 25 ^m . 28 M ₁ 32 M ₂ 40.7 M ₃ 45 C F 4 36.0 5 20	s 60 40 28 22 12-25 (67) ¹⁾	μ — 120 340 210	μ 400 360 — 235 170	— 0.15 0.9 0.9 (0.08)	0.2 0.45 — 1.0	1) Diese Welle wurde in Göttingen ungefähr 2 ^m .1 früher registriert, sie scheint entgegen der Fortpflanzungsrichtung des Hauptbebens und über den Antipodenpunkt gekommen sein. — s. F. Åkerblom, Vergleichung der Diagramme aus Upsala und Göttingen von Fernbeben, deren Wellen die Erde umkreist haben. Diese Zeitschrift Heft I. 1906.
	" 29	Iu	e M F	12 45.7 51 55	30 16	22	22	0.2	0.2	
	Febr. 1	Iu	e M F	22 48 5 56.2 23 5	16	4	8	0.03	0.06	
	" 2	Iu	e M F	21 44 55 22 5	20	12	6	0.06	0.03	
	" 7	Iu	M _E M _N	22 48 ²⁾ 50 ²⁾	18 18	20	11	0.1	0.07	2) Die Zeit unsicher, vielleicht bis zu 5 ^m fehlerhaft, weil die Zeitmarkierung versagt hat.
	" 13	Iu	e(L) M ₁ M ₂ C F	6 6 0 32.1 39.4 7 40	28 28 20 20	17 — ³⁾ 20	17 34 30	0.04 0.10	0.04 0.09 0.15	3) Die Registrierung der E-W-Comp. ist an dieser Stelle zerstört.
	" 14	Ilu	P iS ⁴⁾ i ₂ (L) M _E M _N F	8 57 36 9 6 34 8.1 18 40 19.6 28.6 12 0	5 1 15 6 16 10 30 20 20	2 6 20 15	5 8 22 20	0.16 0.3 0.16 0.3	0.4 0.07 0.17 0.4	4) In Göttingen 91' später.
	" 17	Ilu	P S L	11 51 47 12 0 22 1 18 13	1 2 8 10 10 40	1 2 2.6 10	 1.3	2 1 0.08 0.2	 0.04	

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
						A _E	A _N	Δ _{gE}	Δ _{gN}	
	Febr. 17		M ₁ M ₂ C F	21 ^h 14 ^m .8 18.5 13 30	^s 40 15 12	^μ 90 110	^μ 180 100	0.1 1.0	0.2 0.9	
15	" 18	Iu	e M F	15 20.8 27.3 40	20	8	8	0.04	0.04	
16	" 19	Iu	e M F	5 0 48 7 5	30	110	125	0.24	0.28	
17	" 25	Ir	eP S L,M F	2 11 29 13.6 14 42 30	4 9 14	2 2 14	4 2 6	0.25 0.05 0.14	0.5 0.05 0.06	
18	" 25	Ir	eP (L) M F	2 44 37 47.2 48 55	3-4 10 10	1 2	3 1	0.2 0.04	0.5 0.02	
19	" 26	Iu	e M F	3 37 41 55	20 20	10	12	0.05	0.06	
20	" 27	Iu	P ¹⁾ iS ²⁾ (L) M C F	17 44 2 18 6 0 29.6 38.8 19 40	5 15 28 30 20	1 14 19	3 — 48	0.08 0.12 0.04	0.24 — 0.1	1) In Göttingen 44' später. 2) In Göttingen 95' später. Herd ungefähr 1600 km entfernt von Apia. (Nach den Berichten des Sa- moa-Observatoriums in Apia).
21	März 4	Iu	e M C F	16 28.4 59 17 13	25 18 16	6 19	26 26	0.02 0.12	0.08 0.16	
22	" 4	Iu	e M C F	19 0 45 20 20	16 18 16	11	13	0.07	0.08	
23	" 4	Iu	eP i ³⁾ iS ⁴⁾	23 37 0 42 39 46 34	5-6 6 20	1 3 24	1 3 24	0.07 0.2 0.1	0.07 0.2 0.1	3) In Göttingen 28' später (ungefähr). 4) In Göttingen 62' später (ungefähr).

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
						A_E	A_N	Δ_{gE}	Δ_{gN}	
	März 5		M C F	0 ^h 27 ^m .2 2 10	^s 16 16	^μ 36	^μ 36	0.3	0.3	
24	" 14	Ir	e(S) L M ₁ M ₂ C F	11 0 5 37 6.0 9.0 20	5 8 14 14-16 14-16 10	1 9 18	4 2 16 9	0.08 0.02 0.04	0.3 0.06 0.04 0.02	In Irkeschtam (Fer- gana) gefühlt.
25	" 15	Ir	e M _N M _E F	18 16 36 20.3 23.0 35	8-10 12 12	 2 6	2 11 2	 0.03 0.08	0.05 0.15 0.03	
26	" 15	I(u)	e M F	19 39 42.5 20 0	16	4	5	0.03	0.04	
27	" 16	I(u)	e M F	14 32 39 40	16 16	1	1	0.01	0.01	
28	" 17	Ir	e M F	2 11 9 11 30 12.2 15	1.5 6	0.8	1.4	0.04	0.08	
29	" 17	Iu	e M ₁ M ₂ C F	22 31 34 37.5 23 0	27 20 16	16 16	— 6	0.04 0.08	0.03	
30	" 19	Iu	eP i(S) M ₁ (L) M ₂ C F	0 17.5 20.0 20 48 21.0 42.4 57.5 1 11.0 3 10	10 12 20 35 20 18	3.4 26 44 95 52	3.6 32 36 68 60	0.07 0.4 0.2 0.2 0.1 0.3	0.07 0.4 0.2 0.1 0.3	Herd ungefähr 3000km entfernt von Apia. (Nach den Berichten des Sa- moa-Observatoriums in Apia).
31	" 22	Iu	iP ¹⁾	3 49 49	4-5 1.5	2 1	5 2	0.2 0.9	0.5 1.8	1) In Göttingen 46 später.

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- ra- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
					T	A _z	A _N	Δ _z N	Δ _z N	
	März 22		S	3 ^h 58 ^m 42 ^s	5 12 24	μ 5 14	μ — 14	0.4 0.2 0.1	0.2 0.1	
			L	4 11 40 13.5 17.3	30 30 24	58 67 130	67 165	0.1 0.5	0.1 0.6	
			M C F	6 40	16					
32	" 22	Iu	e M F	11 50 59 12 5	16	5	4	0.04	0.03	
33	April 3	Iu	eM F	8 16.0 8 20	14	4	4	0.04	0.04	
34	" 3	Ir	e M F	16 12.6 14.7 20	10	1.4	1.4	0.03	0.03	
35	" 4	IIIu	P ¹⁾ i iS ²⁾	0 58 22 1 0 31 5 19	1.5 5 5	5 35 90	1 30 60	4 3 7	1 2 5	1) In Göttingen 28 ^h später. 2) In Göttingen 57 ^h später.
			(L) M ₁ M ₂ C F	12.6 17.4 20.2 4 5	7 15 9 9 16	80 60 600 ³⁾ 620 ⁴⁾	60	3	2	3) Die Schreibfeder der N.S-Comp. wurde in die- sem Augenblick abge- worfen und die betref- fende Componente ist nachher nicht registriert worden.
36	" 4	Ir	e L M _N M _N C F	10 35.5 36.4 36.5 38.0 50	10 10 10 8	5 3	3	0.1 0.06	0.06 0.08	4) In diesem Augen- blick wurde auch die Schreibfeder der E.W- Comp. aus ihrem Lager geworfen, blieb aber am Schreibarm, sitzen und schrieb weiter.
37	" 4	Ir	e M M _N F	11 11.5 12.0 13.5 15	10 10	1.1 0.7	0.7 1.4	0.02 0.01	0.01 0.03	
38	" 10	Iu	e M F	12 46 52.5 13 0	14	3	3	0.03	0.03	
39	" 19	Iu	eP	12 50.7	4	0.5	0.7	0.06	0.09	

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
					T	A _E	A _N	Δ _{gE}	Δ _{gN}	
	April 19		i	12 ^h 54 ^m 41 ^s	1.5-2	μ 0.4	μ 0.4	0.3	0.3	
			(S)	13 12.7	4 (12)	4 2	4 1	0.5 (0.03)	0.5 (0.01)	
			M ₁	47	26	6	6	0.02	0.02	
			M ₂	50	20	5	4	0.02	0.02	
			C		20					
			F	14 40						
40	" 24	Iu	eM	8 54	20	—	2		0.01	
			F	9 0						
41	" 25	Iu	eP	9 43 6	1.5-2	—	0.4		0.2	1) In Göttingen 26 ^s
			i ¹⁾	46 29	5 10	2 (0.7)	7 0.7	0.2 0.01	0.6 0.01	später.
			(L)	10 37.7						
			M	40.6	24 (12)	12	12	0.04	0.04	
			C							
			F	11 0						
42	" 25	Ir	e	14 12.5	4-6	0.9	0.6	0.07	0.05	
			M	15	9	0.9	0.9	0.02	0.02	
			F	17						
43	" 26	Iu	e	5 50	(28)	—	10		0.03	
				6 0.4	16	—	5		0.04	
			C		16					
44	" 26	Iu	eP	22 1 27	5-6	0.9	0.6	0.05	0.03	
				7 31	8	1.0	0.5	0.03	0.02	
				9.0	10	—	4		0.08	
			(S) ²⁾	10.6	14	9	4	0.09	0.04	2) In Göttingen 2 ^m 10 ^s
			i	16.5	14	5	8	0.05	0.08	früher.
			(L)	28.2	30					
			M _N	29.5	30	14	48	0.03	0.1	
			M _E	39.7	26	40	22	0.12	0.06	
			C		18					
			F	23 20						
45	" 29	Ir	e(S)	1 53 37	6	0.5	—	0.03		Erdbeben gefühlt in
			L	54 38	8 (16)	1.0	0.5	0.03	0.02	der West-Schweiz und
			iM ₁	55 53	6	6	4	0.3	0.2	Südost-Frankreich.
			M ₂	56.5	8	5	3	0.2	0.1	
			C		7					
			F	2 20						
46	" 30	IIr	P	16 14 24	1.5 2	0.4 2	0.4 2	0.4 1	0.4 1	

Nr.	Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
					T	A _E	A _N	Δ _{gE}	Δ _{gN}	
	April 30		iS i(L) M _E M _N C F	16 ^h 18 ^m 27 ^s 21 51 22.2 24.1 17 0	^s 9 7 7 11 8	^μ 6 10 16	^μ 4	0.1 0.4 0.7 0.2	0.1	
47	Mai 1	Ir	eP S L M C F	12 51.5 54 49 55.1 56 50 57.1 13 5	(8) 8 8 10 8	0.8 3.5 1.7	0.6 1.3 2.2	0.02 0.1 0.03	0.02 0.04 0.04	
48	" 9	Iu	e (L) M C F	7 3 23 17.0 21.7 8 0	8-9 5 45 16	0.7 — 80	— 1 80	0.02 0.08 0.08	0.08	
49	" 11	Iu	e (S) (L) M C F	17 25 38 57 54 18 0 19 0	10 (30) 30 12-16	6 40	3 60	0.12 0.09	0.06 0.13	
50	" 12	Iu	e M F	3 42 46 55	20 20	4	2	0.02	0.01	
51	" 12	Iu	e M F	16 26 30.5 45	22	8	—	0.03		
52	" 18	Iu	e M F	0 15 22 30	20	4	4	0.02	0.02	
53	" 18	Ilu	iP i ₁ i ₂ i ₂ S (L) M _N M _E	14 5 31 11 9 15 9 19 39 46 11 46.6 49.0	8 6-8 12 25 25	2.6 8 17 20 50	1.3 6 7 48 25	0.08 0.3 0.2 0.06 0.16	0.04 0.2 0.1 0.15 0.08	

Datum 1905	Cha- rak- ter	Pha- sen	Zeiten (Greenwich)	Pe- rio- den T	Ampli- tuden		Beschleu- nigung. Milligal		Bemerkungen.
					A_H	A_N	Δ_{eH}	Δ_{eN}	
Mai 18		C F	16 ^h 30 ^m .	^s 16-18	μ	μ			
„ 20	Ir	P	10 11 24	2 4	1.6	1.2	0.8	0.6	
		S (L) ¹⁾	15.7 20.7	4-5	2.3	2.6	0.2	0.2	
		M ₁	23.2	18	6	6	0.04	0.04	
		M ₂	24.2	14	8	7	0.08	0.07	
		C F	35	10					
„ 23	Iu	e M C F	6 34 7 23 8 25	16 23 18	5 8	4 8	0.04 0.03	0.03 0.03	
„ 25	Iu	e M F	4 24 39 5 0	20 20	4	—	0.02		
„ 27	I(v)	eP (L)	19 48.0 48 48	5 1 16	1.2 1.2 4	0.6 0.2 2	0.1 2.4 0.03	0.05 0.4 0.02	
		M C F	50.1 56	6-8 5	3	1	0.1	0.04	
„ 31	IIu	P	18 35 58	5 2 8	0.9	0.5	0.07	0.04	
		iS L	46 3 19 6.4	23	7	2	0.2	0.06	
		M ₁	9.5	16	11	25	0.1	0.2	
		M ₂	11.9	16	23	12	0.2	0.1	
		M ₃	14.2	14	18	25	0.2	0.3	
		C F	55	12					

1) In Göttingen un-
gefähr 1^m früher.

Mikroseismische Bewegung 8^h a. m. Jan.—Mai 1905.

Datum	Januar		Februar		März		April		Mai		Datum
	T	A _N	T	A _N	T	A _N	T	A _N	T	A _N	
	s	μ	s	μ	s	μ	s	μ	s	μ	
1	4—6	1	5	2	5—6	1	4—5	1	4—5	< 1	1
2	5—6	3	4	1	5	1	4—5	< 1	4—5	1	2
3	5—6	5	4—5	1	4—5	1	4	1	4—5	1	3
4	6	6	5	2	4—5	1			5	< 1	4
5	6	2	4	1		< 1	4	2		< 1	5
6	5	1	6	2	4—5	< 1	5	< 1		< 1	6
7	5—6	1	5—6	3	4—6	1	4—6	1	4—6	1	7
8	5—7	3	5	2	4—8	1	5	1	5—6	< 1	8
9	6—7	3	5	2	8	1	5	1		< 1	9
10			6	3	6—7	1	5	1	4—5	1	10
11	6	3	6	3	4—8	1	5	1	5	1	11
12	5—6	2	6	3	5	8	4—5	1	4—5	1	12
13	5—6	2	5—6	1	4—5	3	5	< 1	5—6	1	13
14	5	1	5	3	4—8	1	5	< 1		< 1	14
15	6—8	2	4—5	1	6	1	5	< 1		< 1	15
16	7	1	5	1	4—6	1	5	< 1		< 1	16
17	7	2	5—6	2	5	1		< 1		< 1	17
18	7	1	7	2	4—5	1		< 1	4—6	< 1	18
19	5—6	1	5—6	3	4—5	< 1		< 1		< 1	19
20	6	1	5—7	3—5	6	< 1		< 1	4—5	1	20
21	5—6	1	6	2	5—8	< 1		< 1	4	< 1	21
22	5—6	1	5	2	5	1	4—6	1		< 1	22
23	5—6	2	6	1	6	1	5	< 1		< 1	23
24	5—7	1	4—5	1	5—6	1	4	< 1		< 1	24
25	6	1	5	< 1	5—6	< 1	4—6	1		< 1	25
26	6	2	5—6	1	5—7	< 1		< 1		< 1	26
27	6	3	4—8	1	6	< 1		< 1		< 1	27
28	5—6	2	5	2	4—5	< 1		< 1		< 1	28
29	7—8	3—7			4—6	< 1		< 1		< 1	29
30	6—7	3—8			4—5	< 1	4	< 1		< 1	30
31	6	2			4—5	< 1				< 1	31

Ultramikroskopische Beobachtungen.

Zweite Mitteilung:

Zur Charakterisierung anorganischer Colloide.

(Gemeinschaftlich mit W. Geibel).

Von

Wilhelm Biltz.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie
Clausthal).

Vorgelegt in der Sitzung vom 12. 5. 1906 von Herrn Wallach.

Zu ultramikroskopischen Beobachtungen hat man sich aus naheliegenden Gründen bisher vorzugsweise teilchenreicher Lösungen, besonders der Metallösungen bedient, während den Pseudolösungen anderer anorganischer Stoffe verhältnißmäßig weniger Beachtung geschenkt worden ist. Neuerdings haben nun gerade teilchenarme, an der Grenze der Auflösbarkeit stehende oder unauflösbare Colloide ein größeres Interesse gewonnen, seitdem Zsigmondy¹⁾ an dem Beispiel der colloidalen Goldlösungen gezeigt hat, daß man durch besondere Kunstgriffe dieses durch Vielseitigkeit und Reichthum des ultramikroskopischen Bildes bekannte Hydrosol in nahezu optisch leerer Form gewinnen kann und den Schluß daran geknüpft hat, daß die Zerteilung des Goldes hierbei bis zu nahezu molekularen Dimensionen fortgeschritten sei. Es ist dies eine Frage von principieller Bedeutung: wenn man es nämlich in der Hand hat, einen und denselben Stoff in mikroskopischer Suspension, in ultramikroskopischer Verteilung und in optisch leerer Lösung zu erhalten, so wäre, wenn diese letzten wirklich einer molekularen Durchmischung von Lösungsmittel und Gelöstem

1) Zur Erkenntniß der Colloide, Jena. 1905.

entsprechen, ersichtlich die übliche Auffassung unzureichend, nach welcher Pseudolösungen nichts anderes als sehr feine, heterogene Gemische sind; denn Suspensionen von Partikeln molekularer Größe sind offenbar mit den wahren Lösungen identisch. Die Besonderheiten solcher pseudogelösten Stoffe gegenüber den wirklich gelösten müßten demnach auf andere Ursachen, als die Teilchengröße zurückzuführen sein.

Um weiteres Material zur Behandlung dieser Frage beizubringen, scheint demnach die Veröffentlichung einiger bereits früher in Angriff genommener und im Sommer 1905 im wesentlichen abgeschlossener Versuche am Platze, die den Zweck haben, die vorliegende Erfahrung über die ultramikroskopische Auflösbarkeit von Pseudolösungen durch Prüfung möglichst verschiedenartiger, anorganischer Stoffe, zu ergänzen und zu zeigen, in welcher Weise ihr ultramikroskopisches Bild z. T. in systematischer Weise von der Bereitungsweise abhängig gemacht werden kann. An dritter Stelle ist in Beziehung auf die in der ersten Mitteilung¹⁾ behandelte ultramikroskopisch discontinuierliche Abscheidung elementaren Schwefels und Selens eine unzweifelhaft kontinuierliche Bildung eines colloidal suspendierten Stoffes beschrieben.

Das zur Untersuchung verwendete Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy war das gleiche, wie das bei den früheren Arbeiten²⁾ benutzte, und mir von der optischen Werkstätte C. Zeiß, Jena, noch weiterhin in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt. Die Tiefe des beleuchteten Teiles der Lösungen wurde zur Erzeugung eines allseitig scharfen Bildes geringer, als früher, und zwar zu $10\text{--}12\mu$ gewählt, so daß also bei einer Breite des Bildes von 27μ ein Querschnitt von ca. $300\mu^2$ erhellt wurde. Da das im Okular des Beobachtungsmikroskopes angebrachte Netz von 18 (3:6 angeordneten) Quadraten einer Oberfläche von $18 \cdot (9\mu)^2$ im Objekte entspricht, so bedeckte das Quadratnetz demnach einen beleuchteten Raum von $11 \cdot 18 \cdot 81\mu^3$, also rund $16000\mu^3$, das einzelne Quadrat einen solchen von rund $890\mu^3$. Die Angabe der Teilchenzahl beziehen sich bei teilchenreichen Lösungen auf je ein Quadrat, bei ärmeren auf das Quadratnetz und bei ziemlich leeren Flüssigkeiten auf das ganze Gesichtsfeld, das etwa fünfmal größer als das Quadratnetz ist. Zur Taxirung der Stärke eines aus nicht einzeln zu unterscheidenden

1) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. phys. Kl. 1904. Heft 4, 300.

2) l. c. und W. Biltz u. Z. Gatin-Gruzewska C. R. 139, 507 [1904]; Pflügers Arch. 105, 115 [1904].

Teilchen bestehenden Lichtkegels erwies sich in Ermangelung einer genauen Meßmethode immerhin als nützlich, zu prüfen, ob seine Helligkeit ausreichte, um die sich dunkel von ihm abhebende Quadratnetzteilung wahrzunehmen. Bei den Beobachtungen legten wir unser Augenmerk auf die Bestimmung der Zahl der Teilchen, ihrer Bewegung, ihrer Farbe und ihrer Helligkeit, ferner auf die Ermittlung der relativen Anzahl der Teilchen verschiedener Farbe und Helligkeit, auf das Auftreten eines Lichtkegels und auf das Altern der untersuchten Lösungen. Die Prüfung auf die Stärke der Polarisierung des von den Teilchen abgelenkten Lichtes mit Hilfe eines auf das Okular aufgesetzten Analysators lehrte im allgemeinen nicht viel charakteristisches über die betreffende Lösung.

Die Beschaffung genügend reinen Wassers machte in dem Clausthaler Laboratorium weniger große Schwierigkeiten, als früher. In der Regel erwies sich das im Destillirapparate für analytische Zwecke bereitete Wasser unmittelbar als brauchbar.

Von Siedentopf und Zsigmondy ist vorgeschlagen worden, die jenseits der mikroskopischen Wahrnehmbarkeit ultramikroskopisch zu erkennenden Teilchen „Submikronen“, die selbst ultramikroskopisch nicht zu unterscheidenden Teilchen „Amikronen“ zu nennen¹⁾: von dieser Bezeichnungsweise wird auch im folgenden Gebrauch gemacht.

I.

Von anorganischen Colloiden sind bisher von Zsigmondy außer den nach seiner Vorschrift hergestellten Goldlösungen von Metallhydrosolen die Gold-, Platin-, Palladium- und Silberlösung nach Bredig, das colloidale Silber nach Carey Lea und das Hydrosol des Quecksilbers nach Lottermoser untersucht worden; ferner wurde Jodsilberhydrosol und colloidales Eisenoxyd, sowie Suspensionen von Jod, Baryumsulfat und Chlorsilber geprüft²⁾. Abgesehen vom colloidalen Eisenoxyd hatte sich überall die Anwesenheit zahlreicher Submikronen gezeigt.

Hieran schließen sich die folgenden neu untersuchten Colloide:

Aluminiumoxyd. Eine nach Graham bereitete, in Bezug auf Al_2O_3 0.038% Lösung war makroskopisch wasserklar. Ultramikroskopisch erschienen ein sehr schwacher Kegel und im Gesichtsfelde etwa 10 in fast völliger Ruhe befindliche Teilchen. Die

1) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Colloide, Jena 1905, 87.

2) Zsigmondy, ebenda S. 146.

Quarzteilung war nicht sichtbar. In einer Verdünnung 1:10 konnte der Kegel nur andeutungsweise und nur selten einige Teilchen erkannt werden.

Chromoxyd. Die durch Dialyse von Chromnitrat hergestellte¹⁾, 0,058 % Oxyd enthaltende, klare, hellgrüne Lösung zeigte keinen Lichtkegel und im ganzen 10—12 kleine, schwach leuchtende und schwach bewegte Submikronen, also eine in Anbetracht der Stärke der Lösung ebenfalls nur ganz unwesentliche Menge.

Zirkonoxyd. Die nach der Nitratmethode erhaltene, farblose und nur äußerst schwach getrübbte, stark concentrirte (0.781 %) Lösung lieferte ein fast völlig dunkles Bild mit ca. 12—15 fast bewegungslosen Teilchen. Ein 1:4 verdünnte Lösung war völlig dunkel.

Kieselsäure, nach Graham aus Wasserglaslösung dargestellt, war in einer Concentration von 0.536 % der Zirkonoxyd-lösung fast völlig gleich.

Eisenoxyd. Ein nach der Nitratmethode dargestelltes frisches, nahezu klares Präparat von 0.073 % Fe_2O_3 zeigte ebenso, wie eine mehrere Monate alte Lösung in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Zsigmondy einen starken Lichtkegel, der an der Grenze der Auflösbarkeit zu liegen schien, in Verdünnung aber nicht deutliche Einzelteilchen erkennen ließ.

Ein makroskopisch im auffallenden Lichte trüb erscheinendes Präparat von 0.242 % zeigte einen intensiv gelbroten Lichtkegel mit unzählbaren, sehr kleinen, schwach bewegten Teilchen; bis zu einer Verdünnung von 1:320 herunter verlor sich der Lichtkegel mehr und mehr, während die Zahl der Teilchen immer noch unbestimmbar groß blieb.

Vanadinpentoxyd²⁾. Die dunkelbraunrote, völlig klare, äußerlich dem Eisenoxydhydrosol ähnliche Lösung war auch ultramikroskopisch nicht von diesem verschieden. Die concentrirte Lösung enthielt auf intensiv gelbrotem Grunde unzählbare, äußerst feine Submikronen von anfänglich schwacher Bewegung, die nach einiger Zeit völlig aufhörte. Bei einer Verdünnung 1:320 blieben die Teilchen noch unzählbar und der Lichtkegel machte keinen völlig homogenen Eindruck mehr; auch dieses Colloid steht somit an der Grenze der Auflösbarkeit.

1) W. Biltz Ber. 35, 4431 [1902].

2) Ueber die Darstellung vgl. W. Biltz Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. phys. Kl. 1905, Heft 1, 51.

Wolframblau¹⁾. Das aus einer 5% Lösung von Metawolframsäure durch Reduktion gewonnene tiefhimmelblaue Hydrosol war in frisch bereitetem Zustande nahezu optisch leer. Von einem Lichtkegel war nur eine Andeutung, von Teilchen waren ca. 8 im Gesichtsfelde erkennbar. Ein monatealtes Präparat zeigte einen sehr schwachen Kegel und unzählbare, äußerst feine, schwach bewegte Submikronen von so geringer Lichtstärke, daß das Quadratnetz nicht sichtbar wurde. Bei einer Verdünnung 1:64 waren weder Teilchen noch Kegel mehr erkennbar.

Molybdänblau. Eine durch Auflösen des festen Stoffes²⁾ hergestellte 0.1% Lösung von Molydänblau war teilweise optisch auflösbar. Eine 0.05% Lösung ließ einen deutlichen Lichtkegel erkennen — das Quadratnetz war sichtbar — und innerhalb eines Quadrates 2—3 schwach bewegte Submikronen.

Berliner Blau konnte in ultramikroskopisch leerer Lösung erhalten werden, wenn man im Laufe einer Stunde eine Lösung von 0.8 gr. Kaliumferrocyanid (doppelte berechnete Menge) in 200 ccm Wasser tropfenweise zu einer mittelst einer Turbine durchrührten Lösung von 0.4 gr krystallisiertem Eisenchlorid in 500 ccm Wasser fließen ließ. Die tiefblaue und makroskopisch völlig klare Lösung ließ im Ultramikroskope weder einen Kegel noch Teilchen erkennen. Erst nach Zusatz von Elektrolyt zeigten sich äußerst zahlreiche rote, aber sehr lichtschwache und kaum bewegte Submikronen; solche Lösungen sedimentierten indessen in kurzer Zeit, während eine nicht ausgesalzene monatelang haltbar war.

Eine dialysierte Lösung von Berliner Blau zeigte ebenfalls einen, wenn auch schwachen Lichtkegel mit unzähligen, äußerst feinen Submikronen. Demnach wächst in diesem Beispiel die Größe der Teilchen, sowohl bei Entziehung, wie bei Zugabe von Elektrolyt, wodurch ein Analogon zu den Beobachtungen geschaffen wird, nach denen die Beständigkeit gewisser Hydrosole, wie Kieselsäure und Eiweißkörper³⁾, an die Anwesenheit eines Elektrolyt-optimums geknüpft ist.

Nach den vorliegenden Beobachtungen bestehen demnach im Gegensatz zu den Metalllösungen die anorganischen, colloidal ge-

1) Ueber die Darstellung vgl. Scheibler, J. pr. Chem. 83, 313 [1861], W. Biltz Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. phys. Kl. 1904 Heft 1, 1.

2) Ueber die Darstellung vgl. W. Biltz. Ebenda 1905, Heft 1, 87.

3) Jordis, Vers. d. Deutschen Bunsen-Ges. 1904; Z. f. Elektrochem. 10, 309 W. Biltz, Z. f. Elektrochem. 10, 937 [1904].

lösten Oxyde, unter denen sich typische und klassische Hydrosole, wie das der Kieselsäure und des Aluminiumoxyds befinden, im wesentlichen aus Amikronen; denn die erkennbaren Teilchen stehen an Zahl zu der Concentration der untersuchten Lösungen in meist ganz untergeordnetem Verhältnisse. Einige dieser Lösungen sind je nach der Reinheit und dem Alter optisch leer, oder ultramikroskopisch auflösbar.

II.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der ultramikroskopischen Beschaffenheit von der Bereitungsweise wurden Lösungen von Gold, Antimonsulfid und Arsensulfid herangezogen.

Zur Darstellung colloidaler Goldlösungen kann man bekanntlich entweder das Metall nach Bredig elektrisch zerstäuben oder Goldsalze in Lösung reduciren. Als Reduktionsmittel ist von Zsigmondy zuerst Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung benutzt worden; später hat derselbe Autor die bereits von Faraday angewandte Reduktion mit Phosphor ausgearbeitet¹⁾. Die gewonnenen Lösungen zeigen sehr weitgehende Unterschiede²⁾: die mit Phosphor bereitete Lösung (Au P₁₆ der Tabelle auf Seite 104/105) war nahezu optisch leer, die mit Formaldehyd reducirten und die Bredig'schen Hydrosole zeigen das bekannte teilchenreiche, bunte und bewegte Bild; hieraus wurde geschlossen, dass jene Lösungen sich bereits beträchtlich an Homogenität der einer krystalloiden Lösung nähern, ohne dabei die wesentlichsten Merkmale einer typischen colloidalen Lösung eingebüßt zu haben³⁾. Es zeigte sich, daß unter den übrigen für die Reduktion von Goldsalzen vorgeschlagenen Reagentien: Kohlenoxyd, Natriumhydro-sulfit und Acetylen, das letzte von Whitney und Blake⁴⁾ benutzte Mittel ebenfalls dunkle Lösungen liefert, daß die anderen aber nur unerheblich von der nach der ursprünglichen Zsigmondy'schen Anweisung bereiteten Goldlösung abweichen.

Als sehr gutes, durch die Erfahrungen der präparativen Colloidchemie nahegelegtes Mittel, die Zahl der sichtbaren Teilchen zu vermindern, erwies sich das Arbeiten in starker Verdünnung, wodurch die Vereinigung der bei der Entstehung der pseudogelösten Stoffe zunächst gebildeten Moleküle beeinträchtigt

1) Zur Erkenntnis der Colloide, Jena 1905, 100.

2) Ebenda S. 101 ff.

3) Ebenda S. 143.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 [1904].

und die anfängliche, ideal feine Verteilung weitgehend conserviert wurde. Antimonsulfidlösungen sind z. B. um so homogener, in je geringerer Concentration sie hergestellt sind, wie ein Vergleich mit solchen Lösungen zeigte, die, zunächst concentrirt bereitet, durch nachfolgende Verdünnung mit Wasser auf den gleichen Gehalt an Antimonsulfid gebracht wurden.

Goldhydrosole. Fügt man im Anschlusse an Whitney und Blake 2.5 ccm einer 0.6 % ätherischen Lösung bei 70–80°¹⁾ möglichst gut getrockneten Goldchlorids zu 120 ccm reinen, durch einen Silberkühler destillierten Wassers, das mit Aether geschüttelt und durch Acetylen gesättigt ist, so erhält man eine dunkelrote, im auffallenden und durchfallenden Lichte völlig klare Lösung. Durch Einleiten von Acetylen wird die Reduktion beendet. In einer Verdünnung 1:4 zeigt eine solche Lösung einen schwachen Lichtkegel und etwa 4 Teilchen im Gesichtsfeld; in einer Verdünnung 1:10 fehlt beides fast völlig. Benützt man zur Darstellung gewöhnliches destilliertes Wasser, so erhält man ein helles Bild mit äußerst zahlreichen, indessen im Gegensatze zu den anderen Goldlösungen gelb erscheinenden Submikronen²⁾.

Eine mit Natriumhydrosulfit nach Brunck³⁾ reducierte Goldlösung unterschied sich garnicht von der mit Formaldehyd erhaltenen.

Von Donau⁴⁾ ist neuerdings die Reduktion von Gold mittelst Kohlenoxyd vorgeschlagen worden. Leitet man in eine 0.013 % Goldchloridlösung einen langsamen Strom dieses Gases, so entsteht eine anfänglich violett, dann rotviolett und später dunkelrot gefärbte, im durchfallenden Lichte klare, im auffallenden Lichte schwach getrübe Goldlösung, die ultramikroskopisch ganz den

1) Bei den von den Autoren angegebenen Temperaturen 160–170° ließ sich das Goldchlorid nicht ohne Zersetzung trocknen.

2) Die Aehnlichkeit der mit Phosphor und mit Acetylen reducierten Goldlösungen legte die Vermutung nahe, daß auch bei dieser Darstellung lediglich der dem rohen Acetylen beigemengte Phosphorwasserstoff reducierend wirke, daß also im Grunde diese Entstehung der Goldlösung mit jener Darstellung identisch sei. Besondere Versuche mit einem von Phosphorwasserstoff nach Göttig, Ber. 32, 1879 [1899] oder nach Lunge und Cedercreutz, Z. f. angew. Chem. 1897, 651 bzw. Rossel und Landriset ebenda 1901, 77 befreiten Gase zeigte indessen, daß der Hauptsache nach dem Acetylen selbst die reducierende Wirkung zuzuschreiben ist. Mit Wasserstoff stark verdünnter Phosphorwasserstoff lieferte, wie zu erwarten war, allerdings auch Submikronenarme Goldlösungen.

3) Ann. 327, 245 [1902]; vgl. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1904 Heft 1, 1.

4) W. M. 26, 525 [1905].

eben genannten gleicht und sich höchstens durch ihren Gehalt an verhältnißmäßig viel roten und wenig blauen Teilchen auszeichnet. Setzt man die Reduction mit Kohlenoxyd noch weiter fort, so wird die Lösung schließlich violett und reicher an Submikronen.

Der Gehalt der Lösungen wurde durch Analyse der dialysierten Flüssigkeiten kontrolliert; er war, wenn auch durch verschieden starke Reduktion der anfänglich gleich starken Lösungen einige Verluste an Gold entstanden waren, im wesentlichen so wenig verschieden, daß der unmittelbare Vergleich der 1:10 verdünnten Proben erlaubt ist:

Tabelle 1.

Gold- lösung nach	Gehalt	Farbe	Ultramikroskopischer Befund in Verd. 1:10			
			Teilchen pro \square	Bewegung	Farbe in der Reihenfolge d. Häufigkeit	Lichtkegel
Zsig- mondy	aus einer 0.013 % Lösung von AuCl_3 II. $2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Nach Ana- lyse der dialysierten Lösungen 0.0042 bis 0.0077 %	hochrot	2—3	lebhaft	gelb, grün, rot	nicht vor- handen bzw. bei der Zahl der Submi- kronen nicht er- kennbar
Donau		dunkelrot	2—4	lebhaft	rot, gelb, grün, blau	
Brunck		tiefrot	2—4	lebhaft	gelb, grün, rot	
Whitney u. Blake		dunkelrot	ca. 0.03	schwach	gelblich	äußerst schwach

Von Gutbier¹⁾ ist als Reduktionsmittel Hydrazin verwendet worden. Arbeitet man in den von diesem Autor angegebenen Concentrationen, so erhält man Lösungen mit vornehmlich roten und gelben, sehr großen und zahlreichen Teilchen. In stärkerer Verdünnung erhielten wir je nach ihrer Alkalität rote oder blaue Lösungen. Zu je 120 ccm Wasser und 2.5 ccm 0.6 % Goldchloridlösung fügten wir tropfenweise 2 ccm einer Lösung von 1 ccm 50 % Hydrazin in 2000 ccm Wasser. Ohne Zusatz von Alkali, also in ganz schwach saurer Lösung entstehen, wenn auch nicht stets mit Sicherheit, rote Hydrosole. Wurde vorher mit ca 0.3 ccm einer 10 % Sodalösung eben neutralisiert, wie man auch an dem Umschlag der Farbe der verdünnten Goldchloridlösung von schwach hellgelb in farblos gut erkennt, so entstehen rotviolette, mit

1) Z. f. anorg. Chem. 31, 449 [1902].

1 ccm Sodalösung blauviolette und mit 2.5 ccm Sodalösung tiefblauviolette Lösungen. Alle vier Arten zeigten in einer Verdünnung 1:5 ultramikroskopisch dasselbe Bild: pro Quadrat 2—4, ganz überwiegend gelb und rot erscheinende Submikronen in lebhafter Bewegung; wodurch sich die Unabhängigkeit von Farbe und Teilchengröße aufs neue bestätigt¹⁾.

Dialysiert man diese Goldlösungen unter häufigem Wasserwechsel, so läßt sich die rote oder blaue Farbe längere Zeit und sogar beim Eindampfen erhalten; aus 100 ccm roter Lösung blieb ein roter, selbst nach dem Glühen rotstichig erscheinender Rückstand von 0.0039 gr; aus der blauen Lösung ein entsprechend bläulich gefärbter Rest von 0.0035 gr.

Antimonsulfid. Durch Eintropfen von 200 ccm einer Brechweinsteinlösung in 200 ccm Schwefelwasserstoffwasser bildet sich, wenn ein Schwefelwasserstoffstrom die Lösung dauernd in Bewegung hält, ein bis zu einem Gehalte von 0.25 % Sb_2S_3 (= 2 gr Brechweinstein) klares Hydrosol von Antimonsulfid, das undialysiert ultramikroskopisch außer einem intensiv gefärbten Lichtkegel äußerst zahlreiche und ca 10—20 gut erkennbare Teilchen pro Quadratnetz erkennen läßt. Die Homogenität der Lösung hängt nun von der Verdünnung ab, in welcher die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen wird. Wir bereiteten 5 Stammlösungen von verschieden starkem Gehalte und verdünnten diese derart, daß immer in Bezug auf Sb_2S_3 gleich concentrierte Lösungen entstanden. Es zeigte sich besonders in starker Verdünnung ein deutlicher Unterschied: die aus den verdünnten Stammlösungen bereiteten Verdünnungen waren viel ärmer an sichtbaren Teilchen, als die aus concentrierten Ausgangslösungen hergestellten; es erscheint dies um so plausibler, als offenbar die Chance für die Polymerisierung der entstehenden Moleküle mit steigender Concentration wächst. In der ersten Spalte der Tabelle 2 sind die Buchstabenbezeichnungen und die Concentrationen der Lösungen an Sb_2S_3 angegeben, in der zweiten der ultramikroskopische Befund der Stammlösung, in den folgenden die Beobachtungen mit fortschreitender Verdünnung; gleich concentrierte Lösungen stehen untereinander. Besonders drastische Unterschiede ergaben sich von den 0.063 % Lösungen an.

(Siehe Tabelle 2 Seite 150.)

Bei Versuchen über die Veränderungen von Antimonsulfidlösungen mit der Zeit, das „Altern“, boten die Stammlösungen

1) Vgl. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Colloide, Jena, 1905, 111.

Tabelle 2.

Bezeichnung der Stammlösung u. Cont. an Sb ₂ S ₃	1	2	3	4	5	6	7	8	9
^a 0,0063 %	vgl. 4	—	—	0—0,2 Tl. pro □ Kegel äuß. schwach, quadratnetz selten sichtbar	Tl. wie 4; Gesichtsfeld sonst fast dunkel	Gesichtsfeld dunkel; im ganzen 2—6 Tl.	Wie 6; von Zeit zu Zeit ein Tl.	—	—
^b 0,025 %	vgl. 2	0,15—0,3 Tl. pro □; außerdem unzahlbare äuß. feine Kegel stark	Tl. besser sichtbar als bei 2, weil Kegel an Lichtstärke abnehmend	0,2—0,6 Tl. pro □ Kegel schwach aber unzweifelhaft vorhanden	—	Wie a 6	—	—	—
^c 0,050 %	Wie b 2	—	—	0,1 Tl. pro □ Kegel schwach	Kegel noch deutlich zu erkennen	Gesichtsfeld fast dunkel	Wie a 6	Wie a 6	—
^d 0,10 %	0,5 1 Tl. pro □ Größe der Tl. verschied. Kegel sehr stark	—	—	0,2—0,5 Tl. pro □ Kegel schwach	Kegel noch deutlich zu erkennen	Kegel sehr schwach	Gesichtsfeld dunkel; 2—5 Tl.	Wie a 7	Gesichtsfeld dunkel; äußerst selten ein Tl.
^e 0,25 %	ca. 0,5—1 Tl. pro □ sichtbar. Kegel sehr hell, intensiv gelbrot	Kegel etwas lichter; schwächer; sonst unverändert	Teilchenzahl unverändert. Kegel stärker als bei b 3	0—1 größere Tl. pro □; unzählbare äuß. kleine; Kegel stark	ca. 0,2 größere Tl. pro □. Kegel etwas schwächer als e 4	Bild etwas dunkler als e 5	Kegel schwach	Gesichtsfeld fast dunkel; selten 1-2 Tl.	Gesichtsfeld dunkel; selten ein Teilchen

nach 13 Tagen das gleiche Bild; die Lösungen von 0.0063 % hatten an Teilchenzahl durchweg etwas zugenommen. Sehr merklich waren schon nach 6 Tagen die Veränderungen in Lösungen mit 0.0002 % Sb_2S_3 und zwar um so stärker, je höher die Concentration der Stammlösungen gewesen war.

Tabelle 3.

Nummer der Lösung	frisch	Nach 6 Tagen	
		Teilchen pro Gesichtsfeld	Kegel
9a	dunkel	4—6	nicht vorhanden
9b	"	8—10	äußerst schwach
9c	"	1—4	nicht vorhanden
9d	} selten ein Teilchen	5—8	äußerst schwach
9e		> 130	deutlich; an der Grenze der Auflösbarkeit

Arsensulfid. Linder und Picton¹⁾ hatten bereits vor längerer Zeit z. T. im Anschlusse an Arbeiten von Schulze²⁾ vier verschiedene Modifikationen des colloidalen Arsensulfids dargestellt, deren grübste mikroskopisch auflösbar war, deren feinste sich unverändert durch Thon filtrieren ließ. Im Anschlusse an ihre Vorschriften bereiteten wir uns 4 Lösungen:

α . 500 ccm einer Lösung von 2 gr Arsentrioxyd und 4 gr Weinstein wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Lösung war auch bei starker Verdünnung noch getrübt und mußte vor der optischen Untersuchung (durch Papier) filtriert werden.

β . 2 gr Arsentrioxyd, 100 ccm Kalilauge und 400 ccm Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Präparat durch Dialyse von Alkali möglichst befreit. Da hierbei viel Arsensulfid als Sulfosalz verloren ging, mußte der Gehalt des gereinigten Hydrosols analytisch bestimmt werden; er betrug 0.0924 %; vier Fünftel waren also durch Dialyse entfernt worden. Die Lösung erschien im auffallenden Lichte getrübt.

γ . Eine Lösung von 2 gr Arsentrioxyd in 500 ccm Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt; sie war ebenfalls, wenn auch nicht so stark, wie α getrübt und wurde vor dem Gebrauch filtriert.

1) Journ. Chem. Soc. **61**, 137 [1891].

2) J. pr. Chem. [2] **25**, 431 [1882].

δ. Eine Lösung von 0.1 gr Arsentrioxyd in 500 ccm Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zwar, um eine etwaige Schwefelabscheidung durch Oxydation zu verhüten, einige Male unter der Vorsicht, daß die Luft zunächst mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd verdrängt wurde, ohne daß dadurch ein wesentlich anderes Resultat zu erzielen war.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 (S. Seite 13) enthalten:

Ein Zusatz von Weinstein oder die Darstellung durch Dialyse einer Sulfosalzlösung beeinflusste demnach im Gegensatze zu den Erfahrungen von Linder und Picton die Constitution der Lösung kaum; dagegen sinkt auch hier die Auflösbarkeit stark mit der Verdünnung der Stammlösung.

Selen. Mit Selen ließ sich der Vergleich nicht durchführen, weil beim Sättigen auch nur einigermaßen concentrierter Lösungen von Selendioxyd mit schwefliger Säure Abscheidung von flockigem Selen eintritt und bei der Reduktion verdünnterer Lösungen überhaupt keine auf Bildung einer colloidalen Lösung deutende Rotfärbung erfolgt; offenbar bildet sich selbst bei langem Durchleiten von Schwefeldioxyd nur eine krystalloide Lösung, wie sie bereits von W. Biltz und W. Gahl vor der Abscheidung sichtbarer Selenteilchen auch in concentrierteren Lösungen bemerkt wurde.

Dagegen ließ sich sehr gut die von H. Rose¹⁾ entdeckte katalytische Beschleunigung der Selenabscheidung durch Salzsäure ultramikroskopisch demonstrieren. Eine 0.05 % Selendioxydlösung war nach 3 stündigem Einleiten von Schwefeldioxyd farblos und optisch leer; eine ebensolche, mit 10 ccm Salzsäure versetzte Lösung war nach der Einwirkung des Reduktionsmittels gelblich, zeigte im Gesichtsfeld 20—30 äußerst feine Submikronen und sedimentierte nach 15 Stunden rotes Selen.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob die im ersten Teile beschriebenen amikroskopischen Lösungen der Oxyde wirklich Teilchen von molekularer Größe enthalten; denn man könnte, wie Zsigmondy²⁾ hervorhob, in Anbetracht des geringeren Unterschiedes der Brechungsexponenten und der Dispersion dieser pseudogelösten Stoffe und des Mediums leicht größere Teilchen übersehen, als in Metalllösungen sichtbar werden. Beweisender wirkt

1) Z. f. analyt. Chem. 1, 93 [1862].

1) Zur Erkenntnis der Colloide, Jena, 1905, 123.

Tabelle 4.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Bezeichnung der Stammlösung und Conc. an As_2S_3	Stammlösung	0.1 %	0.05 %	0.025 %	0.0125 %	0.0063 %	0.0032 %	0.0016 %
α 0.5 %	1-3 größere Tl. pro \square 2); unzählige kleinere. Äußerst lebhaft Bewegung. Kegel äußerst stark.	—	6-8 äußerst kleine Tl. pro \square ; Bewegung sehr stark. Kegel stark.	Wie α 3	Kegel allmählig schwächer werdend. Teilchen immer noch sehr zahlreich.			
β 0.5 %	—	> 10 äußerst kleine Tl. pro \square ; 2-3 etw. größere; Kegel stark.	—	Wie β 2	Kegel schwächer werdend, Teilchen sehr zahlreich.		2-4 Tl. pr. \square Lichtkegel an der Grenze der Auflösbarkeit.	Schwacher Kegel. Tl. sehr lichtschwach.
γ 0.5 %	Wie α 1	—	Wie α 3; Kegel etwas schwächer.	Wie α 4; Kegel etwas schwächer.	Wie α 5-8			
δ 0.025 %	Vgl. 4.	—	—	7-9 Tl. im Gesichtsfeld. Kegel an der Grenze d. Auflösbarkeit 2).	3-5 Tl. im Gesichtsfeld	3-4 Tl. im Gesichtsfeld	3 Tl. im Gesichtsfeld	3 äußerst kleine Tl. Kegel äußerst lichtschwach.
					Kegel an der Grenze der Auflösbarkeit und an Stärke abnehmend.			

1) Die Farbe der Teilchen erschien hellgelb und durchaus gleichmäßig.

2) Bisweilen wurden in dieser Verdünnung auch teilchenreichere Lösungen erhalten.

die Thatsache, daß Gold nach zwei Methoden in nahezu optisch leerer Lösung hat erhalten werden können und, wie mir scheint, besonders überzeugend die Möglichkeit bei Antimon- und Arsen-sulfid ganz stetig durch weitergehende Verdünnung die Teilchengröße zu verkleinern; denn es läßt sich zunächst nicht übersehen, warum, auch wenn die optisch leere Lösung einer molekularen Zerteilung noch nicht entsprechen sollte, eine solche nicht durch Bildung der pseudogelösten Stoffe in immer größerer Verdünnung erzielt werden könnte, eine Vermutung, die der Prüfung durch das Experiment allerdings noch nicht zugänglich ist. Daß diese homogenen Colloide nicht etwa übersättigte krystalloide Lösungen vorstellen, beweist ihre Farbe und ein Vergleich mit den ganz andersartigen, sich plötzlich entmischenden übersättigten Selenlösungen. Die nächste Aufgabe zur weiteren Aufklärung der homogen gelösten Colloide würde offenbar darin bestehen, sie durch Entziehung von Lösungsmittel in so hoher Concentration zu bereiten, daß eine erfolgreiche Prüfung der osmotischen Eigenschaften möglich wird.

III.

Glycerinhaltige Ceroammoniumnitratlösungen bleiben, wie A. Müller¹⁾ fand, nach Zusatz von Ammoniak klar und scheiden erst nach Zusatz von Wasser je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger schnell Ceroxydhydrat ab. Diese Abscheidung verläuft makroskopisch völlig kontinuierlich. 4 gr Ceroammoniumnitrat werden in 2.5 ccm Wasser gelöst und 10 ccm Glycerin und 2.5 ccm Ammoniak zugefügt: es entsteht eine hellgelbe Lösung, die mit der Zeit nachdunkelt. Die folgenden Tabellen enthalten den Grad der zur Abscheidung des Ceroxyds gewählten Verdünnung, das makroskopische Aussehen der Lösung unmittelbar nach der Verdünnung, den Befund im „Lichtstrahl“ d. h. bei seitlicher Beleuchtung der Lösung im Strahl der Bogenlampe des Ultramikroskopes in einem sonst verdunkelten Zimmer und das ultramikroskopische Bild nach der vom Augenblicke der Mischung an gerechneten Zeit. Mischen und Einfüllen der Lösung nahm nur wenige Sekunden in Anspruch.

1) Z. f. anorg. Chem. **43**, 320 [1905].

Tabelle 5.

Verdünnung 1:2; makroskopisch klar; Lichtstrahl: schwacher Kegel.

Zeit in Min.	Beobachtung
0	Einige Teilchen verschiedener Größe. Lichtkegel sehr schwach. Strömung.
8	ca. 10 Teilchen. Kegel deutlicher.
11	Teilchen ziemlich zahlreich, aber unscharf und von Interferenzringen umgeben. Kegel immer noch schwach.
14	Bild unverändert.
13	" "
23	Die in das Gesichtsfeld gelangenden Teilchen sind ziemlich zahlreich aber ungleichmäßig zu Nestern und Klumpen vereinigt und dann hellleuchtend. An andern Stellen sind sehr zahlreiche Einzelteilchen, ca. 2—3 pro \square , erkennbar.
32	Die Nester werden häufiger, die Teilchen sehr zahlreich. Lichtkegel deutlich. Ungleichmäßiges Bild.
39	3—5 weiße bis gelbliche, selten rötliche Teilchen pro \square . Außerdem größere Teilchen und Teilchenaggregate. Lichtkegel deutlich. Ungleichmäßiges Bild.

Tabelle 6.

Verdünnung 1:3; makroskopisch klar; Lichtstrahl: schwacher Kegel.

Zeit in Min.	Beobachtung
0	Einzelne verschieden große Submikronen. Strömung.
2	Bis 15 Teilchen im Gesichtsfeld. Lichtkegel äußerst schwach. Quadratnetz eben sichtbar.
3	7—8 Teilchen. Kegel deutlich.
4	1—3 größere, mehrere kleine Teilchen. Kegel sehr deutlich, wodurch die Erkennung der Teilchen erschwert wird.
5	Heller Kegel an der Grenze der Auflösbarkeit.
7	Ebenso.
9	Äußerst heller Kegel; zeitweilig stellenweise zu äußerst kleinen, schwach bewegten Teilchen auflösbar.

Beim Verdünnen einer weiteren Probe der 9 Minuten alten Lösung auf das 20--30 fache konnte keine weitere Auflösbarkeit erzielt werden.

Tabelle 7.

Verdünnung 1:5; makroskopisch klar; Lichtstrahl: sehr schwacher Kegel.

Zeit in Min.	Beobachtung
0	Schwacher Kegel; Quadratnetz eben sichtbar.
1	Deutlicher Kegel. Einzelteilchen fehlen. Nur äußerst selten durch Strömung ein deutliches Teilchen.
2	Kegel immer stärker werdend.
3	Lichtkegel sehr deutlich.
10—15	Sehr heller Kegel. Bei ganz scharfer Einstellung werden stellenweise Inhomogenitäten sichtbar, die vielleicht bei Sonnenbeleuchtung auflösbar wären.

Bei weiterer Verdünnung der 10 Min. alten Lösung erhielt man stets einen unauflösbaren Lichtkegel.

Aus den Resultaten des Abschnittes III ist folgendes hervorzuheben:

1. Auch die ultramikroskopische Beobachtung ergibt, daß verdünnte glycerinhaltige Lösungen von Ceroxyd sich schneller, als concentrirte zersetzen.

2. Die Abscheidung des Ceroxydhydrates erfolgt stets durchaus continuierlich.

3. Auf die Art der Ausscheidung ist die Concentration von Einfluß: Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Oxyd in Form von Amikronen ab. Aus concentrirten Lösungen wird wenigstens ein Teil in Submikronen erhalten. Infolge der Zähigkeit des Mediums ist aber eine solche Lösung ungleichmäßig zusammengesetzt. Die mangelhafte Diffusion hat die örtliche Ausbildung größerer Aggregate zur Folge.

Der Einfluß der Verdünnung auf die Feinheit des Colloids correspondiert mit den Ergebnissen des Abschnittes II.

Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen.

(Vierte Mitteilung).

Von

David Hilbert.

Vorgelegt in der Sitzung vom 3. März 1906.

In der Einleitung meiner ersten Mitteilung habe ich eine neue Methode zur Behandlung der Integralgleichungen in Aussicht gestellt; dieselbe beruht auf einer Theorie der quadratischen Formen mit unendlichvielen Variabeln, die ich in der gegenwärtigen Mitteilung entwickeln werde.

Die systematische Behandlung der quadratischen Formen mit unendlichvielen Variabeln ist auch an sich von großer Wichtigkeit und erscheint mir als eine wesentliche Ergänzung der bekannten Theorie der quadratischen Formen mit endlicher Variabelnzahl. Die Anwendungen der Theorie der quadratischen Formen mit unendlichvielen Variabeln sind nicht auf die Integralgleichungen beschränkt: es wird sich nicht minder eine Berührung dieser Theorie mit der schönen Theorie der Kettenbrüche von Stieltjes¹⁾ darbieten, wie andererseits mit der Frage nach der Auflösung von Systemen unendlichvieler linearen Gleichungen, deren Untersuchung Hill, Poincaré, H. v. Koch und Andere erfolgreich in Angriff genommen haben. Auch zu den Untersuchungen Minkowskis über Volumen und Oberfläche findet in methodischer Hinsicht nahe Beziehung statt. Vor allem aber eröffnet die Theorie der quadratischen Formen mit unendlichvielen Variabeln

1) Recherches sur les fractions continues, Ann. de Toulouse VIII (1894).

einen neuen Zugang zu den allgemeinsten Entwicklungen willkürlicher Funktionen in unendliche Reihen nach Fourierscher Art, wie am Schlusse von XI in dieser Mitteilung angedeutet werden wird.

In einer fünften Mitteilung will ich zeigen, wie außerordentlich einfach nicht nur alle in meiner ersten Mitteilung gewonnenen Resultate über Integralgleichungen zweiter Art nunmehr bewiesen und wesentlich erweitert werden können, sondern auch wie durch die Methode der quadratischen Formen mit unendlichvielen Variabeln die Uebertragung dieser Resultate auf Integralgleichungen erster Art und auf gewisse Integralgleichungen einer neuen „dritten“ Art gelingt und wie nach der neuen Methode auch solche Integralgleichungen, deren Kern höhere Singularitäten aufweist, einer erfolgreichen Behandlung zugänglich sind.

XI.

Theorie der orthogonalen Transformation einer quadratischen Form mit unendlichvielen Variabeln.

Es seien

$$k_{pq} = k_{qp},$$

wo jeder der beiden Indices p, q die Reihe aller ganzen Zahlen $1, 2, \dots$ durchläuft, beliebig gegebene reelle Konstante, dann stellt

$$K(x) = \sum_{(p, q = 1, 2, \dots)} k_{pq} x_p x_q$$

eine *quadratische Form* mit den unendlichvielen Variabeln x_1, x_2, \dots dar; die Konstanten k_{pq} heißen die Koeffizienten dieser quadratischen Form. Ein Ausdruck

$$A(x, y) = \sum_{(p, q = 1, 2, \dots)} a_{pq} x_p y_q$$

mit irgend welchen Koeffizienten a_{pq} heißt ein *bilinearer Ausdruck* oder eine *bilineare Form* der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$. Der Ausdruck

$$K(x, y) = \sum_{(p, q = 1, 2, \dots)} k_{pq} x_p y_q$$

heißt die zu $K(x)$ gehörige Bilinearform der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$.

Lassen wir die Indices p, q nur die Werte $1, \dots, n$ durchlaufen, wo n eine endliche Zahl bedeutet, so entspringen die

Formen mit der endlichen Variabelnzahl n , wie folgt:

$$K_n(x) = \sum_{(p, q=1, \dots, n)} k_{pq} x_p x_q,$$

$$K_n(x, y) = \sum_{(p, q=1, \dots, n)} k_{pq} x_p y_q.$$

Diese Formen $K_n(x)$, $K_n(x, y)$ mögen die *Abschnitte* der Form $K(x)$ bez. $K(x, y)$ heißen und auch, mitunter ohne den Index n ausdrücklich hinzuzusetzen, mit $[K]$ bezeichnet werden.

Wenn irgend ein bilinearer Ausdruck mit endlicher Variabelnzahl

$$A_n(x, y) = \sum_{(p, q=1, \dots, n)} a_{pq} x_p y_q$$

vorgelegt ist, so heiße die Summe aller Koeffizienten der Glieder $x_p y_p$ die *Faltung* des Ausdruckes $A_n(x, y)$ und werde mit $A_n(.,.)$ bezeichnet; es ist also

$$A(.,.) = \sum_{(p=1, \dots, n)} a_{pp}$$

und insbesondere

$$K_n(.,.) = k_{11} + \dots + k_{nn}.$$

Außer den allgemeinen quadratischen Formen K, K_n ziehen wir noch die besonderen quadratischen Formen

$$(x, x) = x_1^2 + x_2^2 + \dots$$

$$(x, x)_n = x_1^2 + \dots + x_n^2$$

und die besonderen Bilinearformen

$$(x, y) = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots$$

$$(x, y)_n = x_1 y_1 + \dots + x_n y_n$$

in Betracht.

Die Diskriminante der Form

$$(x, x)_n - \lambda K_n(x)$$

d. h. die Determinante

$$(1) \quad D_n(\lambda) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda k_{11}, & -\lambda k_{12}, & \dots, & -\lambda k_{1n} \\ -\lambda k_{21}, & 1 - \lambda k_{22}, & \dots, & -\lambda k_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -\lambda k_{n1}, & -\lambda k_{n2}, & \dots, & 1 - \lambda k_{nn} \end{vmatrix}$$

ist bekanntlich eine ganze rationale Funktion n ten Grades in λ mit lauter reellen Nullstellen; dieselben mögen mit

$$\lambda_1^{(n)}, \lambda_2^{(n)}, \dots, \lambda_n^{(n)}$$

$$(3) \quad K_n(\lambda; x, y) = \frac{L_1^{(n)}(x) L_1^{(n)}(y)}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_1^{(n)}}} + \dots + \frac{L_n^{(n)}(x) L_n^{(n)}(y)}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_n^{(n)}}},$$

wo $L_1^{(n)}, \dots, L_n^{(n)}$ gewisse lineare Formen der Variablen mit reellen Koeffizienten bedeuten. Insbesondere gelten mithin die Formeln:

$$(x, y)_n = x_1 y_1 + \dots + x_n y_n = L_1^{(n)}(x) L_1^{(n)}(y) + \dots + L_n^{(n)}(x) L_n^{(n)}(y),$$

$$(4) \quad K_n(x, y) = \frac{L_1^{(n)}(x) L_1^{(n)}(y)}{\lambda_1^{(n)}} + \dots + \frac{L_n^{(n)}(x) L_n^{(n)}(y)}{\lambda_n^{(n)}}$$

$$(x, x)_n = x_1^2 + \dots + x_n^2 = (L_1^{(n)}(x))^2 + \dots + (L_n^{(n)}(x))^2,$$

$$K_n(x) = \frac{(L_1^{(n)}(x))^2}{\lambda_1^{(n)}} + \dots + \frac{(L_n^{(n)}(x))^2}{\lambda_n^{(n)}},$$

$$(5) \quad K_n K_n(x) = \frac{(L_1^{(n)}(x))^3}{(\lambda_1^{(n)})^2} + \dots + \frac{(L_n^{(n)}(x))^3}{(\lambda_n^{(n)})^2},$$

$$K_n K_n K_n(x) = \frac{(L_1^{(n)}(x))^3}{(\lambda_1^{(n)})^3} + \dots + \frac{(L_n^{(n)}(x))^3}{(\lambda_n^{(n)})^3},$$

.

Aus (4) folgen die Orthogonalitätseigenschaften der Linearformen $L_1^{(n)}, \dots, L_n^{(n)}$:

$$L_p^{(n)}(\cdot) L_q^{(n)}(\cdot) = 0, \quad (p \neq q),$$

$$L_p^{(n)}(\cdot) L_p^{(n)}(\cdot) = 1,$$

wo $L_p(\cdot) L_q(\cdot)$ die Faltung der Bilinearform $L_p^{(n)}(x) L_q^{(n)}(y)$ bedeutet, und alsdann wiederum ergibt sich durch Faltung

$$K_n(\cdot, \cdot) = \sum_{(p=1, \dots, n)} k_{pp} = \frac{1}{\lambda_1^{(n)}} + \dots + \frac{1}{\lambda_n^{(n)}},$$

$$(6) \quad K_n K_n(\cdot, \cdot) = \sum_{(p, r=1, \dots, n)} k_{pr} k_{rp} = \frac{1}{(\lambda_1^{(n)})^2} + \dots + \frac{1}{(\lambda_n^{(n)})^2},$$

$$K_n K_n K_n(\cdot, \cdot) = \sum_{(p, r, s=1, \dots, n)} k_{pr} k_{rs} k_{sp} = \frac{1}{(\lambda_1^{(n)})^3} + \dots + \frac{1}{(\lambda_n^{(n)})^3},$$

.

Unsere erste wichtige Aufgabe besteht darin, den Begriff der Resolvente der Form K_n auf die Form K zu übertragen und zu der Partialbruchdarstellung (3) das Analogon für die Form K mit unendlichvielen Variablen aufzusuchen.

Zu dem Zwecke bedienen wir uns eines allgemeinen Satzes aus dem Gebiete der stetigen (gleichmäßigen) Konvergenz,

den ich in einer spezielleren Gestalt bereits in meinen Untersuchungen über das Dirichletsche Prinzip¹⁾ angewandt habe.

Hilfssatz 1. Es sei J ein ganz im Endlichen gelegenes Intervall für die Variable s , ferner

$$(7) \quad f_1(s), f_2(s), f_3(s), \dots$$

eine unendliche Reihe von Funktionen der Variablen s , die in J stetig sind, deren Werte absolut genommen unterhalb einer endlichen Grenze bleiben und deren Differenzenquotienten sämtlich unterhalb einer endlichen Grenze bleiben, so daß für alle s, t in J stets

$$\left| \frac{f_h(s) - f_h(t)}{s - t} \right| \leq E$$

gilt, wo E eine endliche von h und von der Wahl der Argumente s, t unabhängige GröÙe bedeutet:

Alsdann lassen sich aus eben dieser Reihe von Funktionen (7) unendlichviele Funktionen

$$f_1^*(s), f_2^*(s), f_3^*(s), \dots$$

auswählen derart, daß die Reihe dieser Funktionen für jeden beliebigen Punkt in J gegen einen endlichen Grenzwert und zwar stetig (mithin auch gleichmäßig) konvergiert, woraus ersichtlich ist, daß der Limes

$$\lim_{p \rightarrow \infty} f_p^*(s)$$

eine in J stetige Funktion von s darstellt.

Zum Beweise bestimmen wir auf die Art, wie es in § 5 meiner genannten Abhandlung über das Dirichletsche Prinzip geschehen ist, aus der Reihe (7) eine Reihe von Funktionen $f_1^*(s), f_2^*(s), \dots$ derart, daß die Reihe dieser Funktionen für jeden Punkt einer in J überall dichten abzählbaren Punktmenge P^* gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert; die so ausgewählten Funktionen sind, wie wir nun zeigen wollen, von der im Hilfssatze verlangten Art.

In der Tat bezeichnen wir mit s_1, s_2, \dots irgend eine unendliche Reihe von Punkten aus J , die gegen einen bestimmten Punkt s konvergiert. Bedeutet dann ε irgend eine beliebig kleine positive GröÙe, so bestimmen wir zunächst einen Punkt s^* der Punktmenge

1) Math. Ann. Bd. 59, 1904.

P^* derart, daß

$$(8) \quad |s^* - s| < \frac{\varepsilon}{8E}$$

wird; wegen der Konvergenz der Wertreihe

$$f_1^*(s^*), f_2^*(s^*), \dots$$

läßt sich alsdann gewiß eine Zahl N finden, so daß für alle N überschreitenden Indizes p, q

$$(9) \quad |f_p^*(s^*) - f_q^*(s^*)| < \frac{\varepsilon}{2}$$

wird; wegen der Konvergenz der Punktreihe s_1, s_2, \dots kann diese ganze Zahl N zugleich auch so groß gewählt werden, daß für alle N überschreitenden Indizes p, q

$$|s - s_p| < \frac{\varepsilon}{8E}, \quad |s - s_q| < \frac{\varepsilon}{8E}$$

ausfällt. Mit Hilfe von (8) folgt hieraus für alle N überschreitenden Indizes p, q

$$(10) \quad |s^* - s_p| < \frac{\varepsilon}{4E}, \quad |s^* - s_q| < \frac{\varepsilon}{4E}.$$

Andrerseits ist nun wegen der Voraussetzung unseres Hilfsatzes

$$\left| \frac{f_p^*(s^*) - f_p^*(s_p)}{s^* - s_p} \right| < E, \quad \left| \frac{f_q^*(s^*) - f_q^*(s_q)}{s^* - s_q} \right| < E$$

und folglich mit Hilfe von (10)

$$|f_p^*(s^*) - f_p^*(s_p)| < \frac{\varepsilon}{4}, \quad |f_q^*(s^*) - f_q^*(s_q)| < \frac{\varepsilon}{4}.$$

Addieren wir diese Gleichungen zu (9), so folgt für alle N überschreitenden Indizes p, q

$$|f_p^*(s^*) - f_q^*(s^*)| + |f_p^*(s^*) - f_p^*(s_p)| + |f_q^*(s^*) - f_q^*(s_q)| < \varepsilon$$

und umsomehr

$$|f_p^*(s_p) - f_q^*(s_q)| < \varepsilon.$$

Da ε eine beliebig kleine Größe war, so folgt hieraus, daß die Wertreihe

$$f_1^*(s_1), f_2^*(s_2), \dots$$

gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert, d. h. die Funktionenreihe

$$f_1^*(s), f_2^*(s), \dots$$

konvergiert stetig an jeder Stelle s des Intervalles J , womit der Hilfssatz vollständig erwiesen ist.

Wir kehren zur Theorie der quadratischen Formen zurück und zwar nehmen wir im Folgenden zunächst an, es $\lambda = \infty$ nicht Verdichtungswert von K , d. h. es sei K eine solche Form, dass die sämtlichen Eigenwerte von K_n für alle n in dem endlichen Intervalle J liegen. Wir definieren sodann gewisse zu K_n gehörige Funktionen der Variablen λ , wie folgt: es werde allgemein

$$(11) \quad \left. \begin{aligned} x_p^{(n)}(\lambda) &= 0 && \text{für } \lambda \leq \lambda_p^{(n)} \\ x_p^{(n)}(\lambda) &= (L_p^{(n)}(x))^2 (\lambda - \lambda_p^{(n)}) && \text{für } \lambda > \lambda_p^{(n)} \end{aligned} \right\} p = 1, \dots, n$$

und

$$x^{(n)}(\lambda) = x_1^{(n)}(\lambda) + \dots + x_n^{(n)}(\lambda)$$

gesetzt; dann sind $x_p^{(n)}$ und folglich auch $x^{(n)}$ stetige Funktionen von λ , die nirgends negativ ausfallen und bei wachsendem Argument λ und festgehaltenem n niemals abnehmen; die Differenzenquotienten dieser Funktionen, d. h. die Ausdrücke

$$\frac{x_p^{(n)}(\lambda) - x_p^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu},$$

$$\frac{x^{(n)}(\lambda) - x^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu}$$

sind, wie wir ebenfalls sofort sehen, nirgends negativ und nehmen, wenn eines der Argumente λ, μ fest bleibt und das andere wächst, niemals ab, und zwar gelten die Gleichungen

$$\frac{x_p^{(n)}(\lambda) - x_p^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu} = \pi_p(L_p^{(n)}(x))^2$$

und folglich

$$\frac{x^{(n)}(\lambda) - x^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu} = \pi_1(L_1^{(n)}(x))^2 + \dots + \pi_n(L_n^{(n)}(x))^2,$$

wo π_1, \dots, π_n zwischen 0 und 1 liegende von λ, μ abhängige Größen bedeuten. Aus dieser Gleichung folgt unmittelbar die Ungleichung

$$\left| \frac{x^{(n)}(\lambda) - x^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu} \right| \leq (L_1^{(n)}(x))^2 + \dots + (L_n^{(n)}(x))^2$$

oder wegen (5)

$$(12) \quad \left| \frac{x^{(n)}(\lambda) - x^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu} \right| \leq x_1^2 + \dots + x_n^2.$$

Endlich bemerken wir noch, daß auf jeder Strecke, die keinen der Eigenwerte $\lambda_p^{(n)}$ von K_n enthält, die Funktionen $\kappa_p^{(n)}(\lambda)$ und folglich auch die $\kappa^{(n)}(\lambda)$ lineare Funktionen von λ sind. Für alle außerhalb auf der negativen Seite von J gelegenen λ ist $\kappa^{(n)}(\lambda)$ identisch Null; daher ist mit Rücksicht auf (12) stets:

$$\kappa^{(n)}(\lambda) \leq (x_1^2 + \dots + x_n^2) J,$$

wo J die Länge des Intervalles J bezeichnet. Auf der positiven Seite außerhalb von J ist

$$\kappa^{(n)}(\lambda) = \lambda (x_1^2 + \dots + x_n^2) + C(x),$$

wo $C(x)$ eine von λ unabhängige Form bedeutet. In Bezug auf die Variablen x_1, \dots, x_n ist $\kappa^{(n)}$ eine quadratische Form.

Es seien nunmehr unendlichviele Variable x_1, x_2, \dots vorgelegt; wir ziehen dann diejenigen speziellen Wertsysteme derselben in Betracht, die entstehen, wenn wir irgend eine dieser Variablen = 1 und alle übrigen = 0 oder wenn wir irgend zwei dieser Variablen = $\frac{1}{\sqrt{2}}$ und alle übrigen = 0 setzen. Wir denken

uns alle diese speziellen Wertsysteme der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots in bestimmter Weise in eine Reihe geordnet und bezeichnen sie in dieser Reihenfolge als erstes, zweites, drittes u. s. f. spezielles Wertsystem der unendlich vielen Variablen x_1, x_2, \dots . Für alle diese speziellen Wertsysteme gilt wegen (12) die Ungleichung

$$(13) \quad \left| \frac{\kappa^{(n)}(\lambda) - \kappa^{(n)}(\mu)}{\lambda - \mu} \right| \leq 1.$$

Wir betrachten nun die Formenreihe

$$(14) \quad \kappa^{(1)}(\lambda), \kappa^{(2)}(\lambda), \kappa^{(3)}(\lambda), \dots$$

und wenden, indem wir darin für die Variablen x_1, x_2, \dots das erste spezielle Wertsystem eingesetzt denken, unsern Hilfssatz 1 an; wir sehen, daß dann im Intervalle J für λ die Werte der Formenreihe (14) sämtlich unterhalb einer endlichen Grenze liegen müssen und wegen (13) auch die weitere Voraussetzung unseres Hilfssatzes erfüllt ist. Diesem Hilfssatz zufolge läßt sich daher aus (14) gewiß eine unendliche Reihe von Formen

$$(15) \quad \kappa^{(1^*)}(\lambda), \kappa^{(2^*)}(\lambda), \kappa^{(3^*)}(\lambda), \dots$$

auswählen, die, wenn wir darin für die Variablen x_1, x_2, \dots das erste spezielle Wertsystem einsetzen, gegen eine gewisse stetige Funktion von λ in dem Intervalle J gleichmäßig konvergiert.

Sodann wenden wir unsern Hilfssatz auf die Formenreihe (15) an. Diesem Hilfssatz zufolge läßt sich aus jener Formenreihe gewiß eine unendliche Reihe

$$(16) \quad \kappa^{(1^{**})}(\lambda), \kappa^{(2^{**})}(\lambda), \kappa^{(3^{**})}(\lambda), \dots$$

auswählen, die, wenn wir darin für die Variabeln x_1, x_2, \dots das zweite spezielle Wertsystem einsetzen, gegen eine gewisse stetige Funktion von λ gleichmäßig konvergiert. Indem wir ferner unsern Hilfssatz auf die Funktionenreihe (16) anwenden, gelangen wir durch Auswahl zu einer Funktionenreihe

$$\kappa^{(1^{***})}(\lambda), \kappa^{(2^{***})}(\lambda), \kappa^{(3^{***})}(\lambda), \dots,$$

die nach Einsetzung des dritten speziellen Wertsystems gegen eine gewisse stetige Funktion von λ gleichmäßig konvergiert.

Endlich betrachten wir, indem wir uns das Verfahren unbegrenzt fortgesetzt denken, die Formenreihe

$$(17) \quad \kappa^{(1^*)}(\lambda), \kappa^{(2^{**})}(\lambda), \kappa^{(3^{***})}(\lambda), \dots;$$

dieselbe konvergiert gleichmäßig, sowohl wenn wir darin für die Variabeln x_1, x_2, \dots das erste als auch wenn wir das zweite als auch wenn wir das dritte spezielle Wertsystem u. s. f. einsetzen. Da sich aber allgemein der Koeffizient von $x_p x_q$ einer quadratischen Form linear aus den Werten zusammensetzen läßt, die die quadratische Form für $x_p, x_q = 1, 0$ bez. $0, 1$, bez., $\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}$ annimmt,

während man alle übrigen Variabeln gleich 0 setzt, so folgt, daß auch allgemein der Koeffizient von $x_p x_q$ in der Formenreihe (17) gegen eine gewisse in λ stetige Funktion $\kappa_{pq}(\lambda)$ konvergiert. Wir setzen

$$\kappa(\lambda) = \sum_{p, q = 1, 2, \dots} \kappa_{pq}(\lambda) x_p x_q,$$

so daß $\kappa(\lambda)$ eine quadratische Form der unendlichvielen Variabeln x_1, x_2, \dots bedeutet, deren Koeffizienten stetige Funktionen von λ sind. Diese Funktionen von λ sind zunächst nur innerhalb J definiert; da wir aber statt J ein beliebig großes J enthaltendes Intervall wählen dürfen, so ist damit die Definition jener Funktionen für alle endlichen Werte von λ gegeben.

Die Werte irgend eines Abschnittes einer quadratischen Form mit unendlichvielen Variablen sind als lineare Kombinationen derjenigen Werte darstellbar, die die quadratische Form für unsere speziellen Wertsysteme annimmt. Daraus folgt, daß, wenn

wir in den Formen der Formenreihe (17) x_1, \dots, x_n beliebig lassen, die übrigen Variablen x_{n+1}, x_{n+2}, \dots sämtlich $= 0$ setzen, d. h. von jeder Form in (17) denselben Abschnitt nehmen, diese aus den Abschnitten gebildete Reihe gewiß ebenfalls gleichmäßig konvergiert und zwar gegen denjenigen Wert, den der betreffende Abschnitt von $x(\lambda)$ annimmt. Wenn wir noch

$$1^* = m_1, 2^{**} = m_2, 3^{***} = m_3, \dots$$

setzen, so gilt also die Gleichung:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} [x^{(m_h)}(\lambda)] = [x(\lambda)].$$

Der Kürze und Uebersicht halber wollen wir im Folgenden bei einer Gleichung oder einer Ungleichung die eckigen Klammern fortlassen, d. h. nach dieser Festsetzung ist eine Gleichung oder Ungleichung zwischen Formen mit unendlichvielen Variablen stets so zu verstehen, daß dieselbe identisch für alle Variablen gilt, wenn man in der Formel auf beiden Seiten die gleichen Abschnitte der Formen nimmt; so lautet die letzte Gleichung

$$(18) \quad \lim_{h \rightarrow \infty} x^{(m_h)}(\lambda) = x(\lambda).$$

Zugleich bemerken wir, daß die oben genannten Eigenschaften der Funktionen $x^{(n)}(\lambda)$ als Funktion von λ sich sofort auf einen beliebigen Abschnitt $[x(\lambda)]$ der Form $x(\lambda)$ übertragen, wenn wir diesen als Funktion von λ betrachten. Wir erkennen so, daß die Funktion $[x(\lambda)]$ ebenfalls nirgends negativ ausfällt und bei wachsendem Argument λ niemals abnimmt, ferner, daß der Differenzenquotient dieser Funktion d. h. der Ausdruck

$$\frac{[x(\lambda)] - [x(\mu)]}{\lambda - \mu}$$

wiederm nirgends negativ wird, und, wenn eines der Argumente λ, μ fest bleibt, während das andere wächst, niemals abnimmt. Wegen (12) folgt für jenen Differenzenquotient die Ungleichung

$$(19) \quad \frac{x(\lambda) - x(\mu)}{\lambda - \mu} \leq (x, x).$$

Innerhalb eines Intervalles, das keinen Verdichtungswert der Form K enthält, wird $[x(\lambda)]$ eine lineare Funktion von λ . Außerhalb J

ist auf der negativen Seite $[\kappa(\lambda)]$ identisch Null, auf der positiven Seite gleich $\lambda[(x, x)] + C(x)$.

Wir denken uns nun in der Form $\kappa(\lambda)$ das erste spezielle Wertsystem eingesetzt und bezeichnen die so entstehende Funktion von λ mit $\kappa(\lambda)_1$. Nach den obigen Ausführungen wird, wenn wir λ festhalten und μ einen λ übersteigenden Wert beilegen, der Differenzenquotient von $\kappa(\lambda)_1$, sobald μ gegen λ hin abnimmt, gewiß nicht wachsen und mithin, wenn μ nach λ fällt, einem Grenzwert zustreben, d. h. $\kappa(\lambda)_1$ besitzt gewiß für jedes λ einen vorderen Differentialquotienten; wir bezeichnen denselben mit $\mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)_1$. In derselben Weise wird gezeigt, daß $\kappa(\lambda)_1$ für jedes λ einen hinteren Differentialquotienten besitzt; wir bezeichnen denselben mit $\mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)_1$.

Aus den oben genannten Tatsachen über die Differenzenquotienten von $\kappa(\lambda)_1$ folgt zugleich, daß sowohl $\mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)_1$, wie $\mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)_1$ Funktionen von λ sind, die nirgends negativ ausfallen, mit wachsendem Argument λ nicht abnehmen und für welche überdies stets

$$(20) \quad \begin{aligned} \mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)_1 &\leq \mathfrak{f}^{(+)}(\mu)_1 \text{ für } \lambda \leq \mu \\ \mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)_1 &\leq \mathfrak{f}^{(-)}(\mu)_1 \text{ für } \lambda < \mu \end{aligned}$$

ausfällt.

Da ferner wegen (13) die Differentialquotienten $\mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)_1$, $\mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)_1$ den Wert 1 nicht überschreiten können, so gilt dasselbe umsomehr für die Differenz vom vorderen und hinteren Differentialquotient an der nämlichen Stelle λ und wir ersehen hieraus, daß, wenn m irgend eine ganze Zahl bedeutet, höchstens m Stellen λ vorhanden sind, für welche

$$\mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)_1 - \mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)_1 \geq \frac{1}{m}$$

gilt. Wegen dieser Tatsache ist die Menge derjenigen Werte λ , für welche vorderer und hinterer Differentialquotient von einander verschieden ausfallen, notwendig abzählbar.

Nunmehr denken wir uns in $\kappa(\lambda)$ das zweite spezielle Wertsystem eingesetzt, verfahren mit der so entstehenden Funktion $\kappa(\lambda)_2$, wie vorhin mit $\kappa(\lambda)_1$ geschehen ist, und suchen diejenige Menge von Stellen λ , für welche der vordere und hintere Differentialquotient von einander verschieden ausfallen. Die Menge dieser Stellen λ ist gewiß wiederum abzählbar. Mit Benutzung des dritten speziellen Wertsystems erhalten wir entsprechend eine abzählbare Menge von Stellen λ u. s. f. Die Gesamtheit aller solchen

Stellen ist wiederum abzählbar; sie mögen *die Eigenwerte* der Form K heißen und mit $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ bezeichnet werden. Die Stellen $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ und ihre Verdichtungsstellen sind gewiß Verdichtungs-
werte der Form K , da ja $\kappa(\lambda)_1, \kappa(\lambda)_2, \dots$ außerhalb der Verdich-
tungswerte lineare Funktionen von λ sind und folglich die vorderen
und hinteren Differentialquotienten daselbst einander gleich aus-
fallen. Die Gesamtheit der Stellen $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ werde *das Punkt-
spektrum oder das diskontinuierliche Spektrum* der Form
 K genannt.

Da die Koeffizienten einer quadratischen Form sich linear aus
den Werten zusammensetzen lassen, die die quadratische Form für die
Reihe der speziellen Wertsysteme der Variablen annimmt, so schließen
wir, daß die sämtlichen Koeffizienten κ_{pq} der Form $\kappa(\lambda)$ ebenfalls
sowohl vordere wie hintere Differentialquotienten besitzen und
daß dieselben für jede Stelle mit Ausnahme der Stellen $\lambda_1, \lambda_2, \dots$
einander gleich sind; die vorderen und hinteren Differential-
quotienten von κ_{pq} mögen mit $\mathfrak{k}_{pq}^{(+)}$ bez. $\mathfrak{k}_{pq}^{(-)}$ bezeichnet werden. Für
jede von $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ verschiedene Stelle λ stimmen diese beiden
Differentialquotienten mit einander überein; wir setzen daselbst

$$\mathfrak{k}_{pq} = \mathfrak{k}_{pq}^{(+)} = \mathfrak{k}_{pq}^{(-)};$$

die quadratischen Formen mit den Koeffizienten $\mathfrak{k}_{pq}^{(+)}, \mathfrak{k}_{pq}^{(-)}$ mögen mit
 $\mathfrak{f}^{(+)}(\lambda)$ bez. $\mathfrak{f}^{(-)}(\lambda)$ bezeichnet werden. Für jede von $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ ver-
schiedene Stelle setzen wir

$$\mathfrak{f}(\lambda) = \mathfrak{f}^{(+)}(\lambda) = \mathfrak{f}^{(-)}(\lambda).$$

Wir bilden nun allgemein für die Stelle λ_n die Differenz
 $\mathfrak{f}_{pq}^{(+)} - \mathfrak{f}_{pq}^{(-)}$ und nehmen diese Differenz als Koeffizient von $x_p x_q$; die
so entstehende quadratische Form mit unendlich vielen Variablen,
deren Koeffizienten jedenfalls nicht sämtlich verschwinden, werde
die zum Eigenwert λ_n gehörige quadratische Eigenform
von K genannt und mit E_n bezeichnet. Offenbar ist für jeden
Eigenwert λ_p

$$(21) \quad \mathfrak{f}^{(+)}(\lambda_p) - \mathfrak{f}^{(-)}(\lambda_p) = E_p$$

und da auch zu (20) analog

$$(22) \quad \begin{aligned} \mathfrak{f}^{(-)}(\lambda) &\leq \mathfrak{f}^{(+)}(\mu) \text{ für } \lambda \leq \mu \\ \mathfrak{f}^{(+)}(\lambda) &\leq \mathfrak{f}^{(-)}(\mu) \text{ für } \lambda < \mu \end{aligned}$$

gelten muß, so fällt gewiß

$$(23) \quad E_p \geq 0$$

$\eta(\lambda)$ sind stetige Funktionen von λ . Die Abschnitte $[e(\lambda)]$, $[\eta(\lambda)]$ dieser Formen sind Funktionen von λ , die, wie sich ohne Schwierigkeit mit Benutzung von (23) und der Konvergenz von $\sum_{(p)} [E_p]$ ergibt, folgende Eigenschaften besitzen:

$[e(\lambda)]$ ist nirgends negativ und nimmt mit wachsendem λ niemals ab; außerhalb J ist $[e(\lambda)]$ auf der negativen Seite Null, auf der positiven gleich $\sum_{(p)} [E_p]$.

$[e(\lambda)]$ ist an allen Stellen stetig, die nicht Eigenwerte sind; für den Eigenwert λ_p besitzt $[e(\lambda)]$ einen endlichen Sprung und zwar ist bei positivem gegen Null abnehmendem τ :

$$\begin{aligned} \int_{\tau=0}^{\tau} e(\lambda_p - \tau) &= e(\lambda_p) \\ \int_{\tau=0}^{\tau} e(\lambda_p + \tau) &= e(\lambda_p) + E_p. \end{aligned}$$

$[\eta(\lambda)]$ hat sowohl einen vorderen, wie einen hinteren Differentialquotient; dieselben stimmen an allen Stellen, die nicht Eigenwerte sind, mit einander überein und haben den Wert $[e(\lambda)]$; für den Eigenwert λ_p ist der hintere Differentialquotient $= [e(\lambda_p)]$, der vordere $= [e(\lambda_p)] + [E_p]$, so daß der Ueberschuß des vorderen Differentialquotienten über den hinteren $[E_p]$ beträgt.

Aus (27) folgt, wenn $\lambda', \lambda'' > \lambda'$ keine Eigenwerte sind:

$$f(\lambda'') - f(\lambda') \geq \sum_{(\lambda' < \lambda_p < \lambda'')} E_p;$$

nun ist

$$\sum_{(\lambda' < \lambda_p < \lambda'')} E_p = e(\lambda'') - e(\lambda')$$

und folglich auch

$$(29) \quad f(\lambda'') - f(\lambda') \geq e(\lambda'') - e(\lambda').$$

Ist eine der Größen λ', λ'' ein Eigenwert, bez. sind beide Eigenwerte von K , so folgt ebenso statt (29) eine entsprechende Ungleichung. Setzen wir nun

$$\varphi(\lambda) = \kappa(\lambda) - \eta(\lambda),$$

so besitzt mit Rücksicht auf (21) die Funktion $[\varphi(\lambda)]$ vordere und hintere Differentialquotienten, die für jede Stelle λ miteinander übereinstimmen, und dieser Differentialquotient ist überdies, wie aus (29) bez. aus der entsprechenden Ungleichung folgt, eine mit wachsendem Argument nicht abnehmende Funktion von λ ; daher stellt dieser Differentialquotient eine Funktion dar, die in λ stetig

ist. Setzen wir also

$$(30) \quad \sigma(\lambda) = \sum \sigma_{p_i} x_p x_i = \frac{d\varphi(\lambda)}{d\lambda} = \mathfrak{f}(\lambda) - \epsilon(\lambda),$$

so ist jeder Abschnitt der Form $\sigma(\lambda)$ eine stetige, nicht negative, mit wachsendem λ nicht abnehmende Funktion von λ . Die Form $\sigma(\lambda)$ der unendlichvielen Variablen, deren Koeffizienten σ_{p_i} stetige Funktionen von λ sind, heiße die *Spektralform* von K .

Wegen (24) gilt die Ungleichung

$$(31) \quad \sigma(\lambda) + \epsilon(\lambda) \leq (x, x).$$

Die Formen $\mathfrak{f}(\lambda)$, $\epsilon(\lambda)$, $\sigma(\lambda)$ werden für alle außerhalb auf der negativen Seite von J liegenden Werte λ identisch gleich Null; auf der positiven Seite gehen sie in bestimmte Formen über, die wir bez. mit $\mathfrak{f}(+\infty)$, $\epsilon(+\infty)$, $\sigma(+\infty)$ bezeichnen wollen. Wegen (30) haben wir

$$(32) \quad \sigma(+\infty) = \mathfrak{f}(+\infty) - \epsilon(+\infty).$$

Da $[\kappa(\lambda)]$ rechts von J in $\lambda[(x, x)] + C(x)$ übergeht, so haben wir

$$(33) \quad \mathfrak{f}(+\infty) = (x, x)$$

und wie früher bemerkt ist

$$\epsilon(+\infty) = \sum_p E_p.$$

Wir wählen jetzt solche reellen Werte λ aus, in deren beliebiger Nähe noch Punkte λ' existiren, für die nicht identisch in allen Variablen x_1, x_2, \dots

$$\sigma(\lambda) = \sigma(\lambda')$$

ausfällt. Die Menge s aller solchen Punkte λ ist perfekt (abgeschlossen und in sich dicht); sie heiße das *Streckenspektrum* oder das *kontinuierliche Spektrum* der Form K . Außerhalb der Verdichtungswerte von K sind die Koeffizienten von $\kappa(\lambda)$ sämtlich linear in λ , diejenigen von $\epsilon(\lambda)$ konstant und folglich werden auch die Koeffizienten von $\sigma(\lambda)$ konstant d. h. das Streckenspektrum liegt gewiß innerhalb der Verdichtungswerte der Form K . Das Punktspektrum nebst den Hufungsstellen der Eigenwerte und das Streckenspektrum zusammengenommen heiße das *Spektrum* der Form K .

Setzen wir nun

$$\sigma(+\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma(\lambda) = \int_{(s)} d\sigma(\lambda),$$

so erhalten wir aus (32), (33)

$$(x, x) = e(+\infty) + \int_{(s)} d\sigma(\lambda)$$

oder

$$(34) \quad (x, x) = \sum_{(p)} E_p + \int_{(s)} d\sigma(\lambda),$$

wo die Summe über alle p zu erstrecken ist.

Wir kehren nunmehr zu der quadratischen Form K_n mit endlicher Variabelnzahl n zurück. Bedeutet λ eine komplexe Größe oder eine von sämtlichen Eigenwerten $\lambda_p^{(n)}$ der Form K_n verschiedene reelle Größe, so erhalten wir aus der Definition (11) der Funktion $\kappa_p^{(n)}$ sofort die Gleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa_p^{(n)}(\mu)}{(\mu - \lambda)^3} d\mu = (L_p^{(n)}(x))^2 \int_{\lambda_p^{(n)}}^{+\infty} \frac{\mu - \lambda_p^{(n)}}{(\mu - \lambda)^3} d\mu = \frac{1}{2} \frac{(L_p^{(n)}(x))^2}{\lambda_p^{(n)} - \lambda};$$

die Integration ist hier reell von $\mu = -\infty$ bis $\mu = +\infty$, im Falle eines reellen λ jedoch mit kurzer Umgehung des Punktes λ in der komplexen μ -Ebene auszuführen, wobei man beachte, daß $\kappa_p^{(n)}(\mu)$ in der Umgebung des Punktes λ als lineare Funktion auch für komplexe μ definiert ist. Durch Summation über $p = 1, \dots, n$ finden wir

$$(35) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa^{(n)}(\mu)}{(\mu - \lambda)^3} d\mu = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(L_1^{(n)}(x))^2}{\lambda_1^{(n)} - \lambda} + \dots + \frac{(L_n^{(n)}(x))^2}{\lambda_n^{(n)} - \lambda} \right\},$$

wobei die Integration wie vorhin auszuführen ist. Andererseits ist, wie aus (3) und (5) folgt

$$(36) \quad \frac{K_n(\lambda, x) - (x, x)_n}{\lambda} = \frac{(L_1^{(n)}(x))^2}{\lambda_1^{(n)} - \lambda} + \dots + \frac{(L_n^{(n)}(x))^2}{\lambda_n^{(n)} - \lambda}.$$

Wenn wir in (35), (36) für n die besonderen Zahlen m_1, m_2, \dots einsetzen und auf beiden Seiten einen bestimmten Abschnitt nehmen, ferner unter λ irgend eine komplexe Größe oder eine solche reelle Größe verstehen, die nicht zum Spektrum der Form K gehört, so erhalten wir wegen (18) durch Grenzübergang die Formel

$$(37) \quad L_{h=\infty} \frac{[K_{m_h}(\lambda, x)] - [(x, x)_{m_h}]}{\lambda} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[\kappa(\mu)]}{(\mu - \lambda)^3} d\mu;$$

die Integration ist hier wiederum reell von $\mu = -\infty$ bis $\mu = +\infty$, im Falle eines reellen λ jedoch mit kurzer Umgehung des Punktes λ in der komplexen μ -Ebene auszuführen, wobei man beachte, daß $\kappa(\mu)$ in der Umgebung des Punktes λ als lineare Funktion auch

für komplexe μ definiert ist. Infolgedessen stellt das Integral rechter Hand eine Funktion von λ dar, die für alle komplexen und für die nicht zum Spektrum von K gehörigen reellen λ regulär analytischen Charakter in Bezug auf λ besitzt.

Wir setzen

$$(38) \quad K(\lambda, x) = (x, x) + 2\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu$$

und nennen diesen Ausdruck *die Resolvente der Form K*; jeder Koeffizient oder Abschnitt derselben ist ebenfalls für alle komplexen und für die nicht zum Spektrum von K gehörigen endlichen reellen Werte von λ regulär analytisch und man sieht auch, daß derselbe für $\lambda = \infty$ regulär analytisch ist.

Die oben gefundene Gleichung (37) geht über in

$$\sum_{h=\infty} L K_{m_h}(\lambda, x) = K(\lambda, x).$$

Aus der Definition der Form $\eta(\lambda)$ entnehmen wir die Gleichung

$$(39) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu = \sum_{(p)} E_p \int_{\lambda_p}^{+\infty} \frac{\mu - \lambda_p}{(\mu - \lambda)^2} d\mu = \frac{1}{2} \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda},$$

wobei unter λ irgend eine komplexe Größe oder eine solche reelle Größe zu verstehen ist, die nicht zum Spektrum der Form K gehört und die Integration nach μ im Falle eines reellen λ mit kurzer Umgehung des Punktes λ in der komplexen μ -Ebene ausgeführt werden soll.

Wegen

$$\varrho(\lambda) = x(\lambda) - \eta(\lambda),$$

$$\sigma(\lambda) = \frac{d\varrho(\lambda)}{d\lambda}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varrho(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sigma(\mu)}{(\mu - \lambda)^2} d\mu \\ &= \frac{1}{2} \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda} \end{aligned}$$

Aus (38), (39) ergibt sich

$$(40) \quad K(\lambda, x) = (x, x) + \lambda \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} + \lambda \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda}$$

und hieraus mit Rücksicht auf (34)

$$K(\lambda, x) = \sum_{(p)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}}.$$

Diese Formel ist das gesuchte Analogon zu der Partialbruchdarstellung (3) der Resolvente $K_n(\lambda, x)$ der Form K_n mit der endlichen Variablenzahl n .

Wir fassen die gefundenen Resultate in folgender Weise zusammen:

Satz I. Die Resolvente einer quadratischen Form K , für welche $\lambda = \infty$ nicht Verdichtungswert ist, ist eine quadratische Form mit unendlichvielen Variablen

$$K(\lambda, x) = \sum_{p, q} K_{pq} x_p x_q,$$

deren Koeffizienten für alle außerhalb des Spektrums der Form K gelegenen Argumente λ regulär analytische Funktionen dieses Argumentes sind.

Ist m_1, m_2, \dots eine gewisse Reihe ins Unendliche zunehmender ganzer Zahlen, so gilt für jeden Abschnitt der Resolvente die Gleichung

$$(41) \quad \lim_{h=\infty} K_{m_h}(\lambda, x) = K(\lambda, x),$$

wo K_{m_h} die Resolvente der Form K_{m_h} bedeutet.

Die Resolvente K gestattet folgende Darstellung (für jeden Abschnitt)

$$(42) \quad K(\lambda, x) = \sum_{(p)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}};$$

dabei ist die Summe über das gesamte Punktspektrum von K , d. h. über alle Eigenwerte von K zu erstrecken; E_p bezeichnet allgemein die zu λ_p gehörige quadratische Eigenform; sie ist eine Form, deren Abschnitte für keinen Wert der Variablen x_1, x_2, \dots negativ sind. Das Integral ist über das Streckenspektrum von K zu erstrecken. Die Spektralform $\sigma(\lambda)$ ist eine Form, deren Koeffizienten stetige Funktionen in λ , und deren Abschnitte bei wachsendem Argument λ innerhalb des Streckenspektrums s nicht abnehmende nicht sämtlich konstante Funktionen von λ , in jedem außerhalb s gelegenen Intervalle aber sämtlich konstant sind.

Endlich gilt die Gleichung (für jeden Abschnitt)

$$(43) \quad (x, x) = \sum_{(p)} E_p + \int_{(s)} d\sigma(\lambda).$$

Wenn die sämtlichen Abschnitte einer quadratischen oder einer bilinearen Form mit unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ absolut genommen unterhalb einer von der Wahl des Abschnittes unabhängigen endlichen Grenze liegen, sobald man die Variablen den Bedingungen

$$(44) \quad (x, x) \leq 1, \quad (y, y) \leq 1$$

unterwirft, so heiße die quadratische bez. bilineare Form eine *beschränkte Form*.

Die zu einer beschränkten quadratischen Form gehörige bilineare Form ist ebenfalls eine beschränkte Form.

Beispielsweise sind wegen (23) und (28) die Eigenformen E_p stets beschränkte Formen und da nach (31) die Ungleichung

$$\sigma(\lambda) + \epsilon(\lambda) \leq (x, x)$$

gilt, so sind auch die Spektralform $\sigma(\lambda)$, ebenso wie die Formen $\mathfrak{f}(\lambda)$ und $\epsilon(\lambda)$ beschränkte Formen. Endlich ist, wenn λ einen außerhalb des Spektrums von $K(x)$ liegenden Wert bedeutet, die Resolvente $K(\lambda, x)$ und zwar sowohl der Summen- wie der Integralbestandteil von $K(\lambda, x)$ für sich eine beschränkte Form.

Die Begriffe „Abschnitt“ und „beschränkt“ können offenbar in gleichem Sinne auch für *lineare Formen* mit unendlichvielen Variablen angewandt werden. Eine lineare Form

$$L(x) = l_1 x_1 + l_2 x_2 + \dots$$

ist dann und nur dann eine beschränkte Form, wenn die Summe der Quadrate ihrer Koeffizienten

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots$$

endlich bleibt.

Die Richtigkeit hiervon erkennt man leicht mit Hilfe der beiden folgenden Tatsachen:

I. Wenn u_1, u_2, \dots und v_1, v_2, \dots irgend welche Größen sind, so gilt stets die Ungleichung

$$(u, v)^2 \leq (u, u)(v, v).$$

II. Wenn u_1, u_2, \dots irgend welche Größen sind, ferner M eine endliche positive Zahl bedeutet und überdies für alle der Bedingung (44) genügenden Werte x_1, x_2, \dots die Ungleichung

$$(u, x) \leq M$$

stattfindet, so ist stets

$$(u, u) \leq M^2.$$

Fortan ziehen wir durchweg nur solche Wertsysteme der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ u. s. f. in Betracht, die der Bedingung (44) genügen. Ist a_1, a_2, \dots ein solches Wertsystem, so existiert, wenn $L(x)$ eine beschränkte lineare Form ist, gewiß der Limes des n^{ten} Abschnittes $[L(a)]_n$ derselben für $n = \infty$; wir setzen

$$L(a) = \lim_{n=\infty} [L(a)]_n;$$

somit haben wir erkannt, daß eine beschränkte Linearform der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots für alle in Betracht kommenden Wertsysteme dieser Variablen einen bestimmten endlichen Wert annimmt und demnach eine *Funktion* der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots darstellt.

Es heiße allgemein eine Funktion $F(x_1, x_2, \dots)$ der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots an der Stelle a_1, a_2, \dots *stetig*, wenn der Wert von $F(a_1 + \varepsilon_1, a_2 + \varepsilon_2, \dots)$ gegen den Wert von $F(a_1, a_2, \dots)$ konvergiert, sobald die Summe der Quadrate der Größen $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ nach Null abnimmt, d. h. wenn

$$\lim_{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \dots = 0)} F(a_1 + \varepsilon_1, a_2 + \varepsilon_2, \dots) = F(a_1, a_2, \dots).$$

wird.

Wir sehen sofort, daß die beschränkte Linearform $L(x)$ eine stetige Funktion der unendlichvielen Variablen darstellt.

Die entsprechenden Sätze gelten auch für eine beschränkte Bilinearform. Um dies zu erkennen, bezeichnen wir mit $A(x, y)$ eine beschränkte Bilinearform und mit a_1, a_2, \dots und b_1, b_2, \dots besondere Wertsysteme der unendlichvielen Variablen, sodann setzen wir

$$x_1 = a_1, \dots, x_n = a_n, x_{n+1} = 0, \dots, x_{n+2} = 0, \dots$$

$$x'_1 = 0, \dots, x'_n = 0, x'_{n+1} = \frac{a_{n+1}}{\alpha_{nm}}, x'_{n+2} = \frac{a_{n+2}}{\alpha_{nm}}, \dots, x'_m = \frac{a_m}{\alpha_{nm}}, x'_{m+1} = 0, x'_{m+2} = 0, \dots$$

$$y_1 = b_1, \dots, y_n = b_n, y_{n+1} = 0, \dots, y_{n+2} = 0, \dots$$

$$y'_1 = 0, \dots, y'_n = 0, y'_{n+1} = \frac{b_{n+1}}{\beta_{nm}}, y'_{n+2} = \frac{b_{n+2}}{\beta_{nm}}, \dots, y'_m = \frac{b_m}{\beta_{nm}}, y'_{m+1} = 0, y'_{m+2} = 0, \dots$$

$$\alpha_{nm} = \sqrt{a_{n+1}^2 + a_{n+2}^2 + \dots + a_m^2}, \quad \beta_{nm} = \sqrt{b_{n+1}^2 + b_{n+2}^2 + \dots + b_m^2},$$

worin n und $m > n$ irgend welche ganze Zahlen bedeuten. Nun ist, wenn wir mit $[A]_m, [A]_n$ die betreffenden Abschnitte von A bezeichnen,

$$\begin{aligned}
 [A(a, b)]_m &= A(x + \alpha_{nm} x', y + \beta_{nm} y'), \\
 &= A(x, y) + \alpha_{nm} A(x', y) + \beta_{nm} A(x, y') + \alpha_{nm} \beta_{nm} A(x', y'), \\
 &= [A(a, b)]_n + \alpha_{nm} A(x', y) + \beta_{nm} A(x, y') + \alpha_{nm} \beta_{nm} A(x', y').
 \end{aligned}$$

Da $A(x', y)$, $A(x, y')$, $A(x', y')$ absolut unterhalb einer von n, m unabhängigen Grenze bleiben und überdies α_{nm}, β_{nm} mit wachsenden n, m verschwinden, so folgt, daß $[A(a, b)]_n$ mit wachsendem n gegen einen Grenzwert konvergieren muß; derselbe werde kurz mit $A(a, b)$ bezeichnet. In analoger Weise folgt, daß die durch $A(x, y)$ dargestellte Funktion der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots stetig ist.

Insbesondere schließen wir, daß auch eine beschränkte, quadratische Form unendlichvieler Veränderlichen x_1, x_2, \dots stets eine stetige Funktion derselben darstellt.

Wir entnehmen aus den eben bewiesenen Sätzen noch folgende Tatsache: Wenn auf beiden Seiten einer Formel eine endliche Anzahl quadratischer oder bilinearer beschränkter Formen von unendlichvielen Variablen stehen und die durch die Formel dargestellte Gleichung oder Ungleichung für alle Abschnitte beider Seiten gültig ist, so ist sie überhaupt für alle Wertsysteme der unendlichvielen Variablen gültig — wobei stets nur solche Wertsysteme dieser Variablen gemeint sind, die den Bedingungen (44) genügen.

Wenn wir in der beschränkten Bilinearform $A(x, y)$ die Variablen y_1, y_2, \dots sämtlich Null setzen mit alleiniger Ausnahme der einen Variablen y_p , der wir den Wert 1 erteilen, so entsteht eine beschränkte Linearform der Variablen x_1, x_2, \dots ; dieselbe werde mit $\frac{\partial A(x, y)}{\partial y_p}$ bezeichnet.

Da $A(x, y)$ beschränkt ist, so folgt auch, daß

$$y_1 \frac{\partial [A(x, y)]_n}{\partial y_1} + \dots + y_n \frac{\partial [A(x, y)]_n}{\partial y_n}$$

absolut unter einer endlichen von n und m unabhängigen Grenze liegt und mit Rücksicht auf die oben angeführte Tatsache II liegt mithin auch

$$\left(\frac{\partial [A(x, y)]_n}{\partial y_1} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial [A(x, y)]_n}{\partial y_n} \right)^2$$

unterhalb einer von n und m unabhängigen Grenze. Nehmen wir nun zuerst $n = \infty$ und dann $m = \infty$, so erkennen wir, daß die

Quadratsumme

$$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y_2}\right)^2 + \dots$$

gegen eine endliche GröÙe konvergiert. Ist nun $B(x, y)$ ebenfalls eine beschränkte Bilinearform, so bleibt auch die Quadratsumme

$$\left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x_2}\right)^2 + \dots$$

unterhalb einer endlichen Grenze und folglich muß mit Rücksicht auf die oben angeführte Tatsache I auch die unendliche Reihe

$$\frac{\partial A(x, y)}{\partial y_1} \frac{\partial B(x, y)}{\partial x_1} + \frac{\partial A(x, y)}{\partial y_2} \frac{\partial B(x, y)}{\partial x_2} + \dots$$

absolut konvergieren; dieselbe stellt dann notwendig wiederum eine Bilinearform der Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ dar, die wir mit

$$A(x, \cdot) B(\cdot, y)$$

bezeichnen und die *Faltung* der Bilinearformen A, B nennen.

Die Faltung ist gewiß eine beschränkte Bilinearform und zwar erkennen wir mit Rücksicht auf die oben aufgeführten Tatsachen I und II aus der vorangehenden Betrachtung die Richtigkeit des folgenden Satzes:

Hilfssatz 2. Wenn M, N zwei positive Konstante bedeuten, so daß für alle x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots

$$|A(x, y)| \leq M, \quad |B(x, y)| \leq N$$

ausfällt, so genügt die Faltung notwendig der Ungleichung

$$|A(x, \cdot) B(\cdot, y)| \leq MN.$$

Zugleich stellen wir folgende Hilfssätze auf, deren Richtigkeit unmittelbar einleuchtet.

Hilfssatz 3. Für jeden Abschnitt der Faltung zweier beschränkter Bilinearformen A, B gilt

$$[A(x, \cdot) B(\cdot, y)]_m = \lim_{n \rightarrow \infty} [A_n(x, \cdot) B_n(\cdot, y)]_m,$$

wo rechts unter dem Limes der m^{te} Abschnitt der Faltung der n^{ten} Abschnitte von A, B steht. Der Wert der Faltung ist demnach:

$$A(x, \cdot) B(\cdot, y) = \lim_{m \rightarrow \infty} \lim_{n \rightarrow \infty} [A_n(x, \cdot) B_n(\cdot, y)]_m.$$

Es folgt daraus insbesondere:

$$A(x, \cdot)(\cdot, y) = A(x, y),$$

d. h. jede Bilinearform reproduziert sich durch Faltung mit (x, y) ; wir können daher auch den Wert der Bilinearform darstellen als:

$$A(x, y) = y_1 \frac{\partial A}{\partial y_1} + y_2 \frac{\partial A}{\partial y_2} + \dots = x_1 \frac{\partial A}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial A}{\partial x_2} + \dots$$

Hilfssatz 4. Wenn A, B, C, \dots beschränkte Bilinearformen sind und mit denselben wiederholt der Prozeß der Faltung ausgeführt wird, so ist das Resultat von der Reihenfolge der einzelnen Faltungen unabhängig; es ist beispielsweise

$$(A(x, \cdot) B(\cdot, \cdot)) C(\cdot, y) = A(x, \cdot) (B(\cdot, \cdot) C(\cdot, y)).$$

Wir entwickeln nunmehr die einfachsten Begriffe und Tatsachen über orthogonale Transformationen unendlichvieler Variabler. Bedeuten

$$o_{pq} \quad (p, q = 1, 2, \dots)$$

irgend welche unendlichviele den Relationen

$$\begin{aligned} \sum_{(q=1,2,\dots)} o_{pq}^2 &= 1, \\ \sum_{(r=1,2,\dots)} o_{pr} o_{qr} &= 0, \end{aligned} \quad (p \neq q)$$

und

$$\begin{aligned} \sum_{(p=1,2,\dots)} o_{pq}^2 &= 1, \\ \sum_{(r=1,2,\dots)} o_{rp} o_{rq} &= 0, \end{aligned} \quad (p \neq q)$$

genügende Konstanten, so definieren die Formeln

$$\begin{aligned} x_1 &= o_{11} x'_1 + o_{12} x'_2 + \dots, \\ x_2 &= o_{21} x'_1 + o_{22} x'_2 + \dots, \\ &\dots \end{aligned} \quad (45)$$

und

$$\begin{aligned} x'_1 &= o_{11} x_1 + o_{21} x_2 + \dots, \\ x'_2 &= o_{12} x_1 + o_{22} x_2 + \dots, \\ &\dots \end{aligned}$$

je eine orthogonale Transformation; die letztere Transformation ist die Umkehrung der ersteren. Die Ausdrücke rechter Hand sind beschränkte Linearformen der unendlichvielen Variablen x'_1, x'_2, \dots bez. x_1, x_2, \dots .

Die Bilinearform

$$() (x, x') = \sum o_{pq} x_p x'_q$$

heiße die zur orthogonalen Transformation (45) zugehörige Bilinearform; dieselbe ist, wie man leicht aus der oben angeführten Tat-

sache I erkennt, gewiß eine beschränkte Form. Es gilt nach Hilfssatz 3 die Formel

$$(46) \quad O(x, \cdot) O(y, \cdot) = (x, y);$$

insbesondere wird:

$$\sum_{(p)} (o_{p1} x'_1 + o_{p2} x'_2 + \dots)^2 = (x', x'),$$

$$\sum_{(p)} (o_{1p} x_1 + o_{2p} x_2 + \dots)^2 = (x, x).$$

Wenn wir auf irgend eine beschränkte Linearform $L(x)$ die orthogonale Transformation (45) anwenden, so entsteht die Linearform

$$L'(x') = L(\cdot) O(\cdot, x');$$

mithin entsteht, wenn wir beide Variablenreihen irgend einer beschränkten Bilinearform $A(x, y)$ jener Transformation unterwerfen die Bilinearform

$$A'(x', y') = A(\cdot, \cdot) O(\cdot, x') O(\cdot, y').$$

Sind $A(x, y)$, $B(x, y)$ irgend zwei beschränkte Bilinearformen, setzen wir ferner

$$C(x, y) = A(x, \cdot) B(\cdot, y)$$

und berechnen die orthogonaltransformierten Formen

$$A'(x', y') = A(\cdot, \cdot) O(\cdot, x') O(\cdot, y'),$$

$$B'(x', y') = B(o, *) O(o, x') O(*, y'),$$

$$C'(x', y') = C(\cdot, \cdot) O(\cdot, x') O(\cdot, y'),$$

so finden wir als Faltung der transformierten Formen

$$A'(x, o) B'(o, y) = A(\cdot, \cdot) O(\cdot, x) O(\cdot, o) B(*, *) O(*, o) O(*, y)$$

und mit Benutzung des Hilfssatzes 3 und 4 und der Formel (46)

$$A'(x, o) B'(o, y) = A(\cdot, o) B(o, *) O(\cdot, x) O(*, y)$$

$$= C(\cdot, *) O(\cdot, x) O(*, y)$$

und mithin

$$(47) \quad A'(x, \cdot) B'(\cdot, y) = C'(x, y);$$

d. h. die Faltung zweier Bilinearformen ist eine Kovariante gegenüber einer orthogonalen Transformation.

Wenn die Summe der Koeffizienten von x, y , einer Bilinearform $A(x, y)$ konvergiert, so bezeichnen wir diese Summe allgemein mit $A(\cdot, \cdot)$.

Wir erwähnen hier noch folgende ebenfalls leicht zu beweisende Tatsache:

Hilfssatz 5. Wenn

$$Q(x) = \sum_{(p,q=1,2,\dots)} c_{pq} x_p x_q$$

eine quadratische Form von solcher Art ist, daß

$$Q(\cdot, \cdot) Q(\cdot, \cdot) = \sum_{(p,q=1,2,\dots)} c_{pq}^2$$

gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert, so stellt derselbe eine Invariante gegenüber einer orthogonalen Transformation von $Q(x)$ dar; d. h. jener Grenzwert stimmt mit

$$Q'(\cdot, \cdot) Q'(\cdot, \cdot) = \sum_{(p,q=1,2,\dots)} c_{pq}'^2$$

überein, wobei

$$Q'(x') = \sum_{(p,q=1,2,\dots)} c_{pq}' x_p' x_q'$$

die durch orthogonale Transformation aus $Q(x)$ hervorgehende quadratische Form bedeutet.

Wir kehren nunmehr zu der oben entwickelten Theorie der quadratischen Form $K(x)$ zurück und nehmen an, daß diese quadratische Form $K(x)$ eine beschränkte Form sei.

Bedeutet wiederum

$$K_n(x) = [K(x)]_n$$

den n^{ten} Abschnitt von $K(x)$, so ist der größte Wert, den $K_n(x)$ absolut genommen annimmt, gleich $\frac{1}{|\lambda_1^{(n)}|}$, wenn $\lambda_1^{(n)}$ den absolut kleinsten der n Eigenwerte von $K_n(x)$ bezeichnet. Da $K(x)$ eine beschränkte Form sein soll, so giebt es eine positive Konstante M , so daß für alle Werte n und jedes Variabelnsystem

$$|K_n(x)| \leq M$$

ausfällt und mithin gilt auch

$$\left| \frac{1}{\lambda_1^{(n)}} \right| \leq M$$

oder

$$|\lambda_1^{(n)}| \geq \frac{1}{M},$$

d. h. die absoluten Beträge der Eigenwerte von $K_n(x)$ bleiben sämtlich oberhalb einer von Null verschiedenen positiven Größe und es gehört somit $\lambda = 0$ gewiß nicht zum Spektrum von $K(x)$. Nehmen wir umgekehrt von einer quadratischen Form $K(x)$ an,

daß $\lambda = 0$ nicht zu ihrem Spektrum gehöre, so müssen sämtliche Eigenwerte $\lambda_n^{(m)}$ ihrer Abschnitte $K_n(x)$ von einem gewissen n an absolut genommen oberhalb einer von Null verschiedenen positiven Grenze m bleiben und hieraus wiederum folgt, daß die Maxima $\frac{1}{|\lambda_n^{(m)}|}$ der absolut genommenen Abschnitte $K_n(x)$ unterhalb der Grenze $\frac{1}{m}$ bleiben müssen, d. h. die Form $K(x)$ ist notwendig eine beschränkte.

Die vorhin gemachte und im Folgenden stets beibehaltene Annahme, daß $K(x)$ eine beschränkte Form sei, ist also damit völlig äquivalent, daß $\lambda = 0$ nicht zum Spektrum von $K(x)$ gehöre, während die absoluten Beträge der Eigenwerte von $K(x)$ sehr wohl über alle Grenzen wachsen dürfen.

Wir bestimmen nun eine Größe α so klein, daß auch $\lambda = \alpha$ nicht dem Spektrum von $K(x)$ angehört. Da dann die Nullstellen der Discriminanten der Abschnitte von

$$(x, x) - \lambda K(x)$$

sich an der Stelle $\lambda = \alpha$ nicht häufen, so werden diejenigen der Abschnitte von

$$(x, x) - \lambda \{ (x, x) - \alpha K(x) \}$$

absolut genommen nicht über alle Grenzen wachsen, d. h. die quadratische Form

$$K^*(x) = (x, x) - \alpha K(x)$$

hat $\lambda = \infty$ nicht zum Verdichtungswert; dieselbe ist zugleich auch beschränkt. Bezeichnen wir mit $K_n(\lambda; x, y)$ die Resolvente von $K_n(x)$ und mit $K_n^*(\lambda; x, y)$ diejenige von $K_n^*(x)$, so finden wir unmittelbar aus der Definition der Resolvente die Gleichung:

$$(48) \quad K_n(\lambda; x, y) = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\alpha}} K_n^*\left(\frac{\lambda}{\lambda - \alpha}; x, y\right).$$

Wenden wir nun unseren Satz I auf die Form $K^*(x)$ an und bezeichnen die Eigenwerte, Eigenformen, ferner das Streckenspektrum und die Spektralform von $K^*(x)$ bez. mit

$$\lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots, E_1^*, E_2^*, \dots, s^*, \sigma^*,$$

so ergibt sich für alle außerhalb des Spektrums von K^* liegenden Werte von λ^* die für jeden Abschnitt bestehende Gleichung

$$(49) \quad \lim_{h \rightarrow \infty} K_{m_h}^*(\lambda^*, x) = \sum_{(p)} \frac{E_p^*}{1 - \frac{\lambda^*}{\lambda_p^*}} + \int_{(s^*)} \frac{d\sigma^*(\mu^*)}{1 - \frac{\lambda^*}{\mu^*}}.$$

und ebenso

$$(x, x) = \sum_{(p)} E_p^* + \int_{(s^*)} d\sigma^*(\lambda^*).$$

Setzen wir in (49)

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda - \alpha}, \quad \lambda_p^* = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \alpha}, \quad \mu^* = \frac{\mu}{\mu - \alpha}$$

ein, wobei

$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda^*}{\lambda_p^*}} = \frac{1 - \frac{\lambda}{\alpha}}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}},$$

$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda^*}{\mu^*}} = \frac{1 - \frac{\lambda}{\alpha}}{1 - \frac{\lambda}{\mu}}$$

wird und bezeichnen mit s die Menge der Punkte μ , die der Menge s^* der Punkte μ^* entspricht, so ergibt sich mit Rücksicht auf (48) die für jeden Abschnitt bestehende Gleichung:

$$\sum_{h=\infty}^L K_{m_h}(\lambda, x) = \sum_{(p, \infty)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}};$$

dabei sind dann λ_p als die Eigenwerte, $E_p = E_p^*$ als die zugehörigen Eigenformen, s als das Streckenspektrum, $\sigma(\mu) = \sigma^*(\mu^*)$ als die Spektralform der Form $K(x)$ zu bezeichnen und es ist $\lambda = \infty$ als Eigenwert und E_∞ als zugehörige Eigenfunktion von $K(x)$ mitzurechnen, falls $\lambda^* = 1$ Eigenwert von $K^*(x)$ war. Aus der obigen Formel für (x, x) wird

$$(50) \quad (x, x) = \sum_{(p, \infty)} E_p + \int_{(s)} d\sigma(\lambda).$$

Die beiden letzten Formeln stimmen mit (42), (43) überein, wenn $K(x)$ $\lambda = \infty$ nicht zum Verdichtungswert hat; in der Tat folgt dann aus der Definition von $K^*(x)$, daß $\lambda^* = 1$ nicht Verdichtungswert und daher auch nicht Eigenwert von K^* ist; demnach ist $\lambda = \infty$ gewiß nicht Eigenwert von $K(x)$.

Bleibt $K(x, y)$ für alle Variablen x absolut unterhalb der endlichen Grenze M , so entnehmen wir aus (2) und Hilfssatz 2, daß auch für alle m

$$K_m(\lambda; x, y) = (x, y)_m + \lambda K_m(x, y) + \lambda^2 K_m K_m(x, y) + \dots$$

$$+ \lambda^n K_m K_m \dots K_m(x, y) + \frac{\partial_n (\lambda M)^{n+1}}{1 - \lambda M},$$

wo

$$n < m, |\lambda| < \frac{1}{M}, -1 < \vartheta_n < +1$$

ist. Mit Rücksicht auf Hilfssatz 3 erhalten wir dann, wenn wir für x, y solche feste Werte nehmen, die von einem endlichen Index an sämtlich verschwinden, für $m = m_h$ in der Grenze $h = \infty$ die Formel

$$(51) \quad \begin{aligned} \lim_{h=\infty} K_{m_h}(\lambda; x, y) &= (x, y) + \lambda K(x, y) + \lambda^2 K K(x, y) + \dots \\ &\quad + \lambda^n K K \dots K(x, y) + \frac{\vartheta_n (\lambda M)^{n+1}}{1 - \lambda M} \end{aligned}$$

und hieraus für $n = \infty$

$$\lim_{h=\infty} K_{m_h}(\lambda; x, y) = (x, y) + \lambda K(x, y) + \lambda^2 K K(x, y) + \dots$$

Die so gewonnene Formel sowie die Tatsache, daß jeder Abschnitt der Resolvente außerhalb des Spektrums regulär analytisch in λ ist, zeigt, daß die Resolvente

$$K(\lambda; x, y) = \lim_{h=\infty} K_{m_h}(\lambda; x, y)$$

der Form $K(x, y)$ eindeutig durch $K(x)$ bestimmt ist, und hieraus wiederum folgt, indem wir auf den Beweis für die Existenz des Grenzwertes

$$\lim_{h=\infty} K_{m_h}(\lambda; x, y)$$

zurückgreifen, daß auch allgemein der Grenzwert

$$\lim_{m=\infty} K_m(\lambda; x, y)$$

existiert und dem obigen Grenzwert gleich sein muß. Die letzten Formeln gelten stets für jeden Abschnitt der in Betracht kommenden Formen.

Aus (51) schließen wir, daß die Differenz

$$(52) \quad K(\lambda; x, y) - \{ (x, y) + \lambda K(x, y) + \lambda^2 K K(x, y) + \dots + \lambda^n K K \dots K(x, y) \}$$

eine Form ist, bei welcher der absolute Betrag jedes Abschnittes für $|\lambda| < \frac{1}{M}$ unterhalb der Größe

$$\frac{|\lambda M|^{n+1}}{1 - |\lambda M|}$$

bleibt. Durch Faltung jenes Ausdruckes (52) mit $K(x, y)$ ergibt sich dann nach Hilfssatz 2, daß der Ausdruck

$$(53) \quad K(x, \cdot) K(\lambda; \cdot, y) - \{ K(x, y) + \lambda K K(x, y) + \lambda^2 K K K(x, y) + \dots + \lambda^n K K K \dots K(x, y) \}$$

absolut genommen im gleichen Sinne die Größe

$$M \frac{|\lambda M|^{n+1}}{1 - |\lambda M|}$$

nicht überschreitet. Setzen wir in (52) die Zahl $n+1$ an Stelle von n und subtrahieren dann davon das λ -fache des Ausdruckes (53), so entsteht der Ausdruck

$$K(\lambda; x, y) - \lambda K(x, \cdot) K(\lambda; \cdot, y) - (x, y)$$

und dieser Ausdruck bleibt demnach absolut genommen unterhalb der Größe

$$\frac{2|\lambda M|^{n+2}}{1 - |\lambda M|}.$$

Da nun diese Größe für $n = \infty$ gegen Null konvergiert, so ist damit die Gültigkeit der Gleichung

$$(54) \quad K(\lambda; x, y) - \lambda K(x, \cdot) K(\lambda; \cdot, y) = (x, y)$$

für $|\lambda| < \frac{1}{M}$ und für jeden Abschnitt und einer oben gemachten Bemerkung (S. 178) zufolge daher auch für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen bewiesen.

Wir sind vorhin zu der Gleichung

$$(55) \quad K(\lambda; x, y) = (x, y) + \lambda K(x, y) + \lambda^2 K K(x, y) + \dots$$

gelangt und haben die Gültigkeit derselben für jeden Abschnitt und für $|\lambda| < \frac{1}{M}$ erkannt. Aus diesem Umstande wiederum schließen wir, daß für beliebige Werte der Variablen jeder Abschnitt von

$$(56) \quad K(\lambda; x, y) - \{(x, y) + \lambda K(x, y) + \dots + \lambda^n K K \dots K(x, y)\}$$

absolut kleiner als

$$(57) \quad \frac{|\lambda M|^{n+1}}{1 - |\lambda M|}$$

ausfällt und daher muß einer oben (S. 178) gemachten Bemerkung zufolge auch jener Ausdruck (56) selbst für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen absolut kleiner oder gleich der Größe (57) bleiben. Hieraus folgt, indem wir n ins Unendliche zunehmen lassen, daß die Gleichung (55) für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots und für $|\lambda| < \frac{1}{M}$ gültig ist.

Die Gleichung

$$K(\lambda, x) = \sum_{(p, \infty)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}}$$

ist — ebenso wie (50) — vorhin nur in dem Sinne als gültig erkannt worden, daß man darin auf beiden Seiten die nämlichen Abschnitte genommen denkt; wir wollen nun zeigen, daß diese Gleichung für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen gilt — vorausgesetzt, daß λ einen außerhalb des Spektrums von K gelegenen Wert bedeutet.

Es sei a_1, a_2, \dots ein bestimmtes Wertsystem der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots ; dann bezeichne

$$E_p(a), [E_p(a)]_n, [E_p(a)]_\infty$$

den Wert, den E_p bez. der n^{te} und m^{te} Abschnitt von E_p für jenes bestimmte Wertsystem annimmt. Wegen (50) liegt

$$\sum_{(p=1, \dots, P)} [E_p(a)]_n$$

unterhalb einer von n und P unabhängigen endlichen Grenze; wir setzen

$$\sum_{(p=P+1, P+2, \dots)} [E_p(a)]_n = \varepsilon(n, P)$$

wo $\varepsilon(n, P)$ eine Größe ist, die bei festem n für $P = \infty$ nach Null konvergiert. Da bei festem λ die Größen

$$\left| \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} \right|$$

sämtlich eine endliche obere Grenze G haben, so ist, wenn

$$\sum_{(p=P+1, P+2, \dots)} \frac{[E_p(a)]_n}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} = \eta(n, P)$$

gesetzt wird, die Größe $\eta(n, P)$ ebenfalls eine solche, die bei festem n für $P = \infty$ nach Null konvergiert.

Da andererseits

$$\sum_{(p=1, \dots, P)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}}$$

eine beschränkte Form ist und zwar derart, daß die absoluten Beträge ihrer Werte sämtlich unterhalb der von P unabhängigen Grenze G bleiben, so folgt aus unseren früheren Betrachtungen

(S. 178), daß

$$\sum_{(p=1, \dots, P)} \frac{[E_p(a)]_m}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} - \sum_{(p=1, \dots, P)} \frac{[E_p(a)]_n}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} = (G) \sqrt{a_{n+1}^2 + a_{n+2}^2 + \dots + a_m^2},$$

($m > n$)

wird, worin (G) eine zwischen endlichen von n, m, P unabhängigen Grenzen gelegene Größe bedeutet.

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich

$$\sum_{(p=1, \dots, P)} \frac{[E_p(a)]_m}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} = \sum_{(p=1, 2, \dots)} \frac{[E_p(a)]_n}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + (G) \sqrt{a_{n+1}^2 + a_{n+2}^2 + \dots + a_m^2} + \eta(n, P)$$

und wenn wir hierin zuerst $m = \infty$, alsdann $P = \infty$ und zuletzt $n = \infty$ werden lassen, so erhalten wir

$$\sum_{(p=1, 2, \dots)} \frac{E_p(a)}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} = L_{n=\infty} \sum_{(p=1, 2, \dots)} \frac{[E_p(a)]_n}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}}.$$

Andererseits wenden wir dieselbe oben (S. 178) zum Beweise der Konvergenz von $A(a, b)$ dargelegte Schlußweise auf die Bilinearform $\sigma(\lambda; x, y)$ an. Da mit Rücksicht auf (31)

$$[\sigma(\mu; x, y)] \leq 1$$

folgt und mithin für alle Werte von μ bei beliebigen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots

$$\sigma(\mu; x, y) \leq 1$$

sein muß, so folgt durch jene Schlußweise zugleich in Bezug auf alle μ die Gleichmäßigkeit der Konvergenz von $[\sigma(\mu; x, y)]_n$ gegen $\sigma(\mu; x, y)$; mithin stellt die Bilinearform $\sigma(\mu; x, y)$ für jedes Wertsystem der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots eine stetige Funktion in μ dar und hieraus wiederum folgt

$$\int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}} = L_{n=\infty} \left[\int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}} \right]_n.$$

Mit den beiden letzteren Limesgleichungen ist unsere Behauptung erwiesen, d. h. die Gültigkeit der Partialbruchdarstellung von $K(\lambda; x)$ auf beliebige Werte der unendlichvielen Variablen erweitert.

Die soeben als allgemeingültig erwiesene Partialbruchdarstellung von $K(\lambda; x)$ läßt zugleich erkennen, daß der Wert der Resolvente

$K(\lambda, x)$ für jedes beliebiges System der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots eine in λ außerhalb des Spektrums regulär analytische Funktion ist.

Setzen wir in $K(\lambda; x, y)$ allgemein an Stelle von x , den Ausdruck $\frac{\partial K(x, y)}{\partial y_r}$, so entsteht die Faltung:

$$K(x, \cdot) K(\lambda; \cdot, y)$$

und daher stellt auch diese für jedes Wertsystem der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots eine in λ außerhalb des Spektrums regulär analytische Funktion dar.

Aus diesen Tatsachen folgern wir die Gültigkeit der Gleichung (54) nicht nur für beliebige Wertsysteme der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots , sondern auch für alle außerhalb des Spektrums liegenden Werte von λ .

Wir fassen die wichtigsten der gewonnenen Resultate, wie folgt, zusammen:

Satz II. Es sei $K(x)$ eine quadratische beschränkte Form der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots . Die Resolvente $K(\lambda, x)$ vom $K(x)$ ist eine eindeutig bestimmte quadratische Form eben dieser Variablen x_1, x_2, \dots

$$K(\lambda, x) = \sum_{(p, q)} K_{pq}(\lambda) x_p x_q,$$

deren Koeffizienten $K_{pq}(\lambda)$ für alle außerhalb des Spektrums von K gelegenen Werte λ regulär analytische Funktionen sind.

Die Resolvente $K(\lambda, x)$ ist, wenn λ einen außerhalb des Spektrums von K gelegenen Wert bedeutet, eine beschränkte Form; sie stellt für jedes beliebige Wertsystem der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots eine analytische Funktion von λ dar.

Die Resolvente $K(\lambda, x)$ gestattet für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots und für genügend kleine Werte von λ die Potenzreihenentwicklung

$$(59) \quad K(\lambda, x) = (x, x) + \lambda K(x) + \lambda^2 K K(x) + \dots$$

und ferner gilt ebenfalls für beliebige Werte der unendlichvielen Variablen und überhaupt für alle außerhalb des Spektrums von K gelegenen Werte λ die Partialbruchdarstellung

$$(60) \quad K(\lambda, x) = \sum_{(p, \infty)} \frac{E_p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_p}} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}}.$$

Dabei ist die Summe über das gesamte Punktspektrum von K , d. h. über alle Eigenwerte eventuell mit Einschluß des Eigenwertes ∞ zu

erstrecken; E_p bezeichnet allgemein die zu λ_p gehörige quadratische Eigenform; sie ist eine beschränkte Form, die für kein Wertsystem der Variablen x_1, x_2, \dots negativ ausfällt. Das Integral ist über das Streckenspektrum von K zu erstrecken. Die Spektralform $\sigma(\lambda)$ ist eine beschränkte Form der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots , und zwar stellt sie für jedes Wertsystem derselben in Bezug auf λ eine Funktion dar, die stetig ist und bei wachsendem λ innerhalb des Streckenspektrums s — von besonderen Werten der x_1, x_2, \dots abgesehen — wächst, in jedem außerhalb s gelegenen Intervalle aber konstant bleibt.

Insbesondere gelten die Gleichungen

$$(61) \quad (x, x) = \sum_{(p, \infty)} E_p + \int_{(s)} d\sigma(\lambda),$$

$$(62) \quad K(x) = \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu}.$$

Die Resolvente $K(\lambda, x)$ ist mit $K(x)$ durch die Relation

$$(63) \quad K(\lambda; x, y) - \lambda K(x, \cdot) K(\lambda; \cdot, y) = (x, y)$$

verknüpft, die für alle außerhalb des Spektrums von K liegenden Werte von λ gültig ist.

Setzen wir

$$K(\lambda; x, y) = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots,$$

wo $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ gewisse lineare Funktionen von y_1, y_2, \dots mit konvergenter Quadratsumme sind, so folgt aus (63) durch Gleichsetzung der Koeffizienten von x_p :

$$\alpha_p - \lambda \sum_{(q)} k_{pq} \alpha_q = y_p, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

d. h. $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ lösen diese inhomogenen aus der quadratischen Form $(x, x) - \lambda K(x)$ (wo λ außerhalb des Spektrums liegt) entspringenden unendlichvielen Gleichungen, wenn y_1, y_2, \dots irgend welche Größen mit konvergenter Quadratsumme sind; sie sind die einzige Lösung mit konvergenter Quadratsumme.

Wir wollen nunmehr das Verhalten der Resolvente $K(\lambda, x)$ für einen innerhalb des Spektrums von K liegenden Wert von λ untersuchen.

Zu dem Zwecke setzen wir

$$\lambda = \nu + i\nu',$$

wo ν, ν' reelle Zahlen bedeuten, und fragen, ob das Produkt

$$(\nu - \lambda) \left\{ \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda} \right\}$$

für $\nu' = 0$ einem Grenzwerte zustrebt.

Es sei zunächst ν eine Verdichtungsstelle der Eigenwerte von $K(x)$, aber nicht gleich einem Eigenwerte von $K(x)$; dann setzen wir

$$\sum_{(p)} E_p = E_1 + \dots + E_m + R_m$$

und bezeichnen mit ν_m denjenigen unter den Eigenwerten $\lambda_1, \dots, \lambda_m$, der dem Werte ν am nächsten liegt. Nehmen wir nunmehr m so groß, daß gerade noch

$$\nu' \leq (\nu - \nu_m)^2,$$

ist, so wird

$$\text{für } p \leq m \quad \left| \frac{\nu - \lambda}{\lambda_p - \lambda} \right| \leq \left| \frac{\nu'}{\lambda_p - \nu} \right| \leq \frac{\nu'}{|\nu_m - \nu|} \leq \sqrt{\nu'}$$

$$\text{und für } p \geq m \text{ gewiß } \left| \frac{\nu - \lambda}{\lambda_p - \lambda} \right| \leq 1$$

und daher auch

$$\left| (\nu - \lambda) \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} \right| \leq \sqrt{\nu'} (E_1 + \dots + E_m) + R_m \leq \sqrt{\nu'} + R_m$$

Da nun für $\nu' = 0$ notwendig m über alle Grenzen wächst und daher R_m gegen Null konvergiert, so folgt

$$(64) \quad \lim_{\nu' \rightarrow 0} \left\{ (\nu - \lambda) \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} \right\} = 0.$$

Die letztere Grenzgleichung gilt gewiß auch, wenn ν weder Verdichtungsstelle der Eigenwerte von $K(x)$ noch selbst gleich einem Eigenwert ist.

Aus diesen Tatsachen entnehmen wir andererseits, daß wenn ν dem Eigenwerte λ_p gleich ist, stets notwendig

$$(65) \quad \lim_{\nu' \rightarrow 0} \left\{ (\lambda_p - \lambda) \sum_{(p)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} \right\} = E_p$$

ausfällt.

Es sei jetzt ν ein Punkt des Streckenspektrums s und μ' eine reelle Zahl $> \nu$. Nehmen wir alsdann

$$\nu' = (\nu - \mu')^2,$$

so erhalten wir durch eine ähnliche Abschätzung des bis μ' erstreckten Integrales

$$(66) \quad \lim_{\nu' \rightarrow 0} \left\{ (\nu - \lambda) \int_{\sigma(\nu)}^{\sigma(+\infty)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda} \right\} = 0.$$

Ebenso folgt auch

$$(67) \quad \lim_{\nu' \rightarrow 0} \left\{ (\nu - \lambda) \int_{\sigma(-\infty)}^{\sigma(\nu)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda} \right\} = 0.$$

Wegen

$$K(\lambda, x) = (x, x) + \lambda \left\{ \sum_{(p, x)} \frac{E_p}{\lambda_p - \lambda} + \int_{(x)} \frac{d\sigma(\mu)}{\mu - \lambda} \right\}$$

folgt aus (64), (65), (66), (67), daß

$$(68) \quad \lim_{\nu' \rightarrow 0} (\nu - \lambda) K(\lambda, x) = 0, \\ \text{bez.} = \lambda_p E_p$$

ist, je nachdem ν keiner der Eigenwerte von $K(x)$ ist bez. dem Eigenwert λ_p gleich wird.

Als Ergänzung hierzu tritt, wenn

$$\lambda = i\nu'$$

gesetzt wird, die Grenzgleichung

$$(69) \quad \lim_{\nu' \rightarrow \infty} K(\lambda, x) = 0, \\ \text{bez.} = E_x,$$

je nach dem $\lambda = \infty$ kein Eigenwert ist oder als solcher gerechnet werden muß. Um dies einzusehen, dienen die analogen Ueberlegungen wie vorhin: man nehme bei der Untersuchung der Summe m so groß, daß gerade noch $\nu' > \nu_m^2$, wenn ν_m den absolut größten der Eigenwerte $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ bedeutet, und bei der Untersuchung des Integrals $\nu' = \mu^2$.

Bedeutet μ irgend einen außerhalb des Spektrums von K liegenden Wert, so folgt aus (63) durch Faltung mit $K(\mu; x, y)$

$$\lambda K(\cdot, \cdot) K(\lambda; \cdot, x) K(\mu, \cdot, y) = K(\lambda; \cdot, x) K(\mu; \cdot, y) - K(\mu; x, y).$$

Aus dieser Formel und derjenigen, welche aus ihr durch gleichzeitige Vertauschung von $\lambda; x_1, x_2, \dots$ mit $\mu; y_1, y_2, \dots$ entsteht, finden wir die Formel

$$(70) \quad (\lambda - \mu) K(\lambda; x, \cdot) K(\mu; y, \cdot) = \lambda K(\lambda; x, y) - \mu K(\mu; x, y).$$

Bedenken wir nun, daß die Faltung

$$K(\lambda; x, \cdot) K(\mu; y, \cdot)$$

denjenigen Ausdruck bedeutet, der entsteht, wenn wir in $K(\lambda; x, y)$ an Stelle der Variablen y_1, y_2, \dots bez. die Werte

$$\frac{\partial K(\mu; x, y)}{\partial y_1}, \quad \frac{\partial K(\mu; x, y)}{\partial y_2}, \dots$$

eintragen, so erkennen wir aus (68), daß bei festgehaltenem μ und

für $\lambda = \lambda_p + i\nu'$ die Limesgleichung

$$(71) \quad \lim_{\nu=0} (\lambda_p - \lambda) K(\lambda; x, \cdot) K(\mu; y, \cdot) = \lambda_p E_p(x, \cdot) K(\mu; y, \cdot)$$

gelten muß. Da andererseits ebenfalls mit Rücksicht auf (68) in gleichem Sinne

$$(72) \quad \lim_{\nu=0} (\lambda_p - \lambda) \{ \lambda K(\lambda; x, y) - \mu K(\mu; x, y) \} = \lambda_p^2 E_p(x, y)$$

wird, so folgt aus (71), (72) wegen (70), wenn wir noch λ statt μ schreiben:

$$(73) \quad E_p(x, \cdot) K(\lambda; y, \cdot) = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \lambda} E_p(x, y).$$

Setzen wir in dieser Gleichung wiederum $\lambda = \lambda_p + i\nu'$, so folgt aus derselben durch Multiplikation mit $\lambda_p - \lambda$ und Anwendung von (68) die Formel

$$(74) \quad E_p(x, \cdot) E_p(\cdot, y) = E_p(x, y).$$

Nehmen wir jedoch zuvor in (73) an Stelle von p den von p verschiedenen Index q und verfahren dann in gleicher Weise, so folgt

$$(75) \quad E_p(x, \cdot) E_q(\cdot, y) = 0, \quad (p \neq q).$$

Mit Benutzung von (69) erkennen wir in gleicher Weise, daß die Formeln (74), (75) auch gültig sind, wenn statt E_p die ev. zu $\lambda = \infty$ gehörige Eigenform E_∞ gesetzt wird.

Setzt man den Wert von $K(\lambda; x, y)$ aus (60) in (73) ein, so folgt aus (74), (75), daß identisch in λ die Gleichung

$$(76) \quad E_p(x, \cdot) \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu; \cdot, y)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}} = 0$$

erfüllt ist; dieselbe Gleichung gilt auch eventuell für die Eigenform E_∞ .

In der nachfolgenden Betrachtung verstehen wir allgemein unter einer *Einzelform* eine solche beschränkte quadratische Form E , deren Punktspektrum im Endlichen nur aus dem einen Punkte 1 besteht und die kein Streckenspektrum besitzt. Wenden wir unsere Darstellung (62) auf die Einzelform E an, so folgt, daß E selbst die zum Eigenwert 1 gehörige Eigenform ist und mithin wegen (74) der Relation

$$(77) \quad E(x, \cdot) E(\cdot, y) = E(x, y)$$

genügen muß. Umgekehrt, wenn eine beschränkte quadratische Form E der Relation (77) genügt, so erhalten wir für ihre Resolvente bei Anwendung der Formel (59) den Ausdruck

$$(x, x) + \lambda E + \lambda^2 E + \dots = (x, x) - E + \frac{E}{1 - \lambda}$$

und hieraus erkennen wir mit Rücksicht auf (68), (69), daß E nur den einen endlichen Eigenwert 1 besitzt, und sodann folgt auch das Nichtvorhandensein eines Streckenspektrums; d. h. E ist eine Einzelform.

Wenn

$$\begin{aligned} L_1(x) &= l_{11}x_1 + l_{12}x_2 + \dots, \\ L_2(x) &= l_{21}x_1 + l_{22}x_2 + \dots, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

irgendwelche Linearformen in endlicher oder unendlicher Zahl bedeuten, deren Koeffizienten den Relationen

$$\begin{aligned} L_p(\cdot) L_p(\cdot) &= \sum_{(r)} l_{pr}^2 = 1, \\ L_p(\cdot) L_q(\cdot) &= \sum_{(r)} l_{pr} l_{qr} = 0 \end{aligned}$$

genügen, so heiße jenes Formensystem ein *System orthogonaler Linearformen oder kurz ein orthogonales System*.

Der enge Zusammenhang des so definierten Begriffes mit dem Begriff der Einzelform wird erkennbar durch den folgenden Satz:

Jede Einzelform ist als Summe von Quadraten der Linearformen eines orthogonalen Systems darstellbar und umgekehrt stellt die Summe der Quadrate der Linearformen eines orthogonalen Systems stets eine Einzelform dar.

Zum Beweise der ersten Aussage bedenken wir, daß die Einzelform E , da sie selbst ihre Eigenform ist, notwendig definit ausfällt; wenn daher die Variable x_1 in E überhaupt vorkommt, so ist gewiß der Koeffizient von x_1^2 in E — derselbe werde mit e_{11} bezeichnet — positiv. Setzen wir

$$L_1(x) = \frac{1}{\sqrt{e_{11}}} \frac{\partial E(x, y)}{\partial y_1}$$

so erhalten wir wegen (77)

$$\begin{aligned} L_1(\cdot) E(x, \cdot) &= L_1(x), \\ L_1(\cdot) L_1(\cdot) &= 1. \end{aligned}$$

Bilden wir daher

$$(78) \quad E_1(x) = E(x) - L_1^2(x),$$

so ergibt sich

$$(79) \quad \begin{aligned} L_1(.) E_1(x,.) &= 0 \\ E_1(x,.) E_1(., y) &= E_1(x, y), \end{aligned}$$

d. h. E_1 ist ebenfalls eine Einzelform; da E_1 als solche eine definite Form ist und wegen (78) der Koeffizient von x_1^2 in E_1 den Wert Null hat, so kommt die Variable x_1 in E_1 überhaupt nicht vor.

Wenden wir das nämliche Verfahren statt auf E nunmehr auf E_1 an, so gelangen wir zu einer Linearform L_2 und der Einzelform

$$E_2(x) = E_1(x) - L_2^2(x) = E(x) - L_1^2(x) - L_2^2(x),$$

die die Variablen x_1, x_2 nicht enthält; zugleich folgt aus (79)

$$L_1(.) L_2(.) = 0.$$

Schließlich ergibt sich der Ausdruck

$$E(x) - L_1^2(x) - L_2^2(x) - \dots$$

als eine definite beschränkte Form, die keine der Variablen x_1, x_2, \dots enthält und daher identisch Null ist d. h. es ist

$$E(x) = L_1^2(x) + L_2^2(x) + \dots$$

Um die umgekehrte Aussage des Satzes zu beweisen, bilden wir zunächst aus den ersten m Linearformen L_1, \dots, L_m des vorgelegten orthogonalen Systems den in x_1, x_2, \dots linearen Ausdruck

$$M(x) = (x, y) - L_1(x) L_1(y) - \dots - L_m(x) L_m(y).$$

Da die Quadratsumme der Koeffizienten von $M(x)$

$$M(.) M(.) = (y, y) - L_1^2(y) - \dots - L_m^2(y)$$

wird; so folgt, daß hier auch die rechte Seite positiv ausfällt; mithin stellt auch die endliche bez. unendlich fortgesetzte Formenreihe

$$L_1^2(y) + L_2^2(y) + \dots$$

eine beschränkte Form dar und wegen der Orthogonalitätseigenschaften der Linearformen L_1, L_2, \dots folgt sodann, daß diese Form die Relation (77) erfüllt.

Die Einzelform (x, x) und nur diese besitzt auch $\lambda = \infty$ nicht als Eigenwert.

Wir wenden nun die vorstehenden Ergebnisse auf die Eigenformen der quadratischen Form $K(x)$ an. Indem wir die sämtlichen Eigenformen E_p bez. E_p, E_∞ von $K(x)$, die wegen (74) Einzelformen sind, als Summen von Quadraten linearer orthogonaler

Formen x'_1, x'_2, \dots dargestellt denken, gelangen wir in folgender Weise zu einer orthogonalen Substitution der Variablen x_1, x_2, \dots .

Wir bilden zunächst die Form

$$(x, x) - x_1'^2 - x_2'^2 - \dots;$$

dieselbe genügt der Relation (77) und ist daher eine Einzelform der Variablen x_1, x_2, \dots ; setzen wir dieselbe in die Gestalt $\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots$, wo ξ_1, ξ_2, \dots ebenfalls ein orthogonales System linearer Formen bedeuten, die auch zu x'_1, x'_2, \dots orthogonal sind, so haben wir

$$(x, x) = x_1'^2 + x_2'^2 + \dots + \xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots$$

und mithin definieren die linearen Formen $x'_1, x'_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots$ zusammengenommen eine orthogonale Substitution der Variablen x_1, x_2, \dots .

Da die Gleichung (76) gewiß für alle in genügend kleiner Umgebung von $\lambda = 0$ liegenden Werte von λ gelten soll, so schließen wir, da man jede stetige Funktion $w(\mu)$ in dem 0 nicht enthaltenden Intervall s durch lineare Aggregate von Funktionen $1 - \frac{\lambda}{\mu}$ gleichmäßig approximieren kann, daß auch für jede stetige Funktion $w(\mu)$

$$E_p(x, \cdot) \int_{(s)} w(\mu) d\sigma(\mu; \cdot, y) = 0$$

und folglich auch für alle μ

$$(80) \quad E_p(x, \cdot) \sigma(\mu; \cdot, y) = 0$$

sein muß. Denken wir nun hierin an Stelle der Variablen x_1, x_2, \dots die Variablen $x'_1, x'_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots$ eingeführt, so lehrt (80), mit Rücksicht auf die Kovarianz der Faltung bei orthogonaler Transformation und den definiten Charakter von $\sigma(\mu; x)$, daß die so transformierte Spektralform von den Variablen x'_1, x'_2, \dots frei ist; wir bezeichnen dieselbe mit $\xi(\mu; \xi)$. Die Formel (60) nimmt alsdann die Gestalt an

$$(81) \quad K(\lambda, x) = \sum_{(h=1,2,\dots)} \frac{x_h'^2}{1 - k_h \lambda} + \int_{(s)} \frac{d\xi(\mu; \xi)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}},$$

wo k_1, k_2, \dots die betreffenden reziproken Eigenwerte bedeuten, nachdem sie in eine einfach unendliche Reihe gebracht worden sind.

Um die charakteristischen Eigenschaften der Spektralform $\xi(\mu; \xi)$ zu finden, tragen wir in (70) den eben gefundenen Ausdruck

(81) für die Resolvente ein; wir erhalten

$$\begin{aligned} & (\lambda - \mu) \int_{(s)} \frac{d\xi(\varrho; \xi, \cdot)}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} \int_s \frac{d\xi(\varrho; \eta, \cdot)}{1 - \frac{\mu}{\varrho}} \\ &= \lambda \int_{(s)} \frac{d\xi(\varrho; \xi, \eta)}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} - \mu \int_{(s)} \frac{d\xi(\varrho; \xi, \eta)}{1 - \frac{\mu}{\varrho}} \end{aligned}$$

und mit Rücksicht auf die Identität

$$\frac{\frac{\lambda}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} - \frac{\mu}{1 - \frac{\mu}{\varrho}}}{\lambda - \mu} = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} \frac{1}{1 - \frac{\mu}{\varrho}}$$

folgt

$$\int_{(s)} \frac{d\xi(\varrho; \xi, \cdot)}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} \int_{(s)} \frac{d\xi(\varrho; \eta, \cdot)}{1 - \frac{\mu}{\varrho}} = \int_{(s)} \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\varrho}} \frac{1}{1 - \frac{\mu}{\varrho}} d\xi(\varrho; \xi, \eta).$$

Da diese Gleichung für alle Werte von λ, μ gültig sein soll, so schließen wir wie oben, daß auch für beliebige stetige Funktionen $u(\varrho), v(\varrho)$

$$\int_{(s)} u(\varrho) d\xi(\varrho; \xi, \cdot) \int_{(s)} v(\varrho) d\xi(\varrho; \eta, \cdot) = \int_{(s)} u(\varrho) v(\varrho) d\xi(\varrho; \xi, \eta)$$

gilt; für $u(\varrho) = v(\varrho), \xi = \eta$ nimmt die gefundene Relation die Form an

$$\int_{(s)} (u(\varrho))^2 d\xi(\varrho; \xi) = \int_{(s)} u(\varrho) d\xi(\varrho; \xi, \cdot) \int_{(s)} u(\varrho) d\xi(\varrho; \xi, \cdot).$$

Weiterhin folgt aus (81) für $\lambda = 0$

$$(\xi, \xi) = \int_{(s)} d\xi(\mu; \xi).$$

Da umgekehrt aus der vorletzten Relation die vorhergehenden und mithin schließlich auch (70) und daraus mit Hilfe der letzten Gleichung auch (63) gefolgert werden kann, so erkennen wir, daß die beiden zuletzt gefundenen Bedingungen zur Charakterisierung der Spektralform ξ auch hinreichend sind. Aus (68), (69), (74) folgt die eindeutige Bestimmtheit von λ, E und andererseits schließen wir, daß auch die Spektralform durch die obigen für sie charakteristischen Relationen und durch die Forderung, es solle K die Darstellung (62) gestatten, eindeutig bestimmt ist; denn die eben angedeutete von den Eigenschaften der Spektralform

ausgehende Betrachtungsweise ergibt, daß die Resolvente durch (60) dargestellt ist, und daß also wegen deren eindeutiger Bestimmtheit auch $\int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}}$ für alle λ und daher auch die Spektralform selbst eindeutig bestimmt ist.

Wir fassen die gewonnenen Resultate wie folgt zusammen:

Satz III. Jede beschränkte quadratische Form K unendlichvieler Variablen läßt sich stets und nur auf eine Weise durch eine orthogonale Substitution in die Gestalt bringen

$$K = k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \dots + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu; \xi)}{\mu},$$

wo k_1, k_2, \dots gewisse absolut unterhalb einer endlichen Grenze liegende Größen (die reziproken Eigenwerte) bedeuten und die Spektralform $\sigma(\mu; \xi)$ die zu ihrer Charakterisierung auch hinreichenden Relationen

$$(82) \quad \begin{aligned} \int_{(s)} (u(\mu))^2 d\sigma(\mu; \xi) &= \int_{(s)} u(\mu) d\sigma(\mu; \xi, \cdot) \int_{(s)} u(\mu) d\sigma(\mu; \xi, \cdot) \\ (\xi, \xi) &= \int_{(s)} d\sigma(\mu; \xi) \end{aligned}$$

identisch für alle stetigen Funktionen $u(\mu)$ erfüllt.

Setzen wir in (63) $\lambda = \lambda_r + i\nu'$, so folgt nach Multiplikation mit $\lambda_r - \lambda$ für $\nu' = 0$ wegen (68):

$$E_r(x, y) - \lambda_r K(x, \cdot) E_r(\cdot, y) = 0.$$

Wenn wir E_r als Quadratsumme eines orthogonalen Systemes darstellen:

$$E_r = \sum_{(h)} (L_{rh}(x))^2,$$

so ergibt sich durch Faltung mit $L_{rh}(y)$:

$$L_{rh}(x) - \lambda_r K(x, \cdot) L_{rh}(\cdot) = 0$$

d. h. die Gleichung

$$\lambda L(\cdot) K(x, \cdot) = L(x)$$

kann durch eine beschränkte Linearform L gewiß dann identisch in x_1, x_2, \dots befriedigt werden, wenn λ einer der Eigenwerte von K ist. Ebenso folgt aus (69), daß

$$L(\cdot) K(x, \cdot) = 0$$

gewiß dann befriedigt werden kann, wenn $\lambda = \infty$ ein Eigenwert ist.

Wir können uns jetzt auch umgekehrt davon überzeugen, daß obige Gleichung nur in diesem Falle durch eine beschränkte Linearform lösbar ist. Mit Rücksicht auf Satz III bedarf es dazu

nur des Nachweises, daß, wenn L eine beschränkte Linearform der Variablen ξ_1, ξ_2, \dots ist, die Relation

$$\lambda L(.) \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu; \xi, .)}{\mu} = L(\xi)$$

für keinen Wert von λ statthaben kann. Bezeichnen wir die Koeffizienten von L mit l , so nimmt die letztere Relation die Gestalt an

$$\lambda \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu; \xi, l)}{\mu} = (\xi, l).$$

Hiervon subtrahieren wir die Relation

$$\int_{(s)} d\sigma(\mu; \xi, l) = (\xi, l)$$

und erhalten so die Relation

$$\int_{(s)} \left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right) d\sigma(\mu; \xi, l) = 0,$$

die ebenfalls identisch in ξ_1, ξ_2, \dots erfüllt wäre. Nehmen wir nun in (82) $u(\mu) = 1 - \frac{\lambda}{\mu}$, so folgt hieraus

$$\int_{(s)} \left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)^2 d\sigma(\mu; l) = 0$$

und dies ist wegen

$$\int_{(s)} d\sigma(\mu; l) = (l, l)$$

und da σ nie abnimmt, nur möglich für $(l, l) = 0$; wir gewinnen so folgende Tatsache:

Satz IV. Wenn K irgend eine beschränkte quadratische Form ist, so ist die Relation

$$\lambda L(.) K(x, .) = L(x)$$

durch eine beschränkte Linearform L dann und nur dann lösbar, wenn λ ein Eigenwert von K ist.

Insbesondere ist die Gleichung

$$L(.) K(x, .) = 0$$

dann und nur dann lösbar, wenn $\lambda = \infty$ ein Eigenwert von K ist. Ist $\lambda = \infty$ kein Eigenwert, diese Gleichung also nicht lösbar, so heiße die quadratische Form *abgeschlossen*.

Wir wollen uns fortan in diesem Abschnitte XI mit gewissen zwei Spezialfällen des Satzes III ausführlicher beschäftigen.

Wir nennen eine Funktion $F(x_1, x_2, \dots)$ der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots für ein bestimmtes Wertsystem derselben *vollstetig*, wenn die Werte von $F(x_1 + \varepsilon_1, x_2 + \varepsilon_2, \dots)$ gegen den Wert $F(x_1, x_2, \dots)$ konvergieren, wie man auch immer $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ für sich zu Null werden läßt, d. h. wenn

$$\lim_{\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 0, \dots} F(x_1 + \varepsilon_1, x_2 + \varepsilon_2, \dots) = F(x_1, x_2, \dots)$$

wird, sobald man $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ irgend solche Wertsysteme $\varepsilon_1^{(n)}, \varepsilon_2^{(n)}, \dots$ durchlaufen läßt, daß einzeln

$$\lim_{h=\infty} \varepsilon_1^{(h)} = 0, \quad \lim_{h=\infty} \varepsilon_2^{(h)} = 0, \quad \dots$$

ist. Wenn eine Funktion für jedes Wertsystem der Variablen vollstetig ist, so heiße sie schlechthin *vollstetig*. An den Begriff der Vollstetigkeit knüpfen sich unmittelbar folgende Schlüsse.

Hat eine vollstetige Funktion F die Eigenschaft, absolut genommen für alle Werte der Variablen unterhalb einer endlichen Größe zu bleiben, so besitzt — wie leicht durch das bekannte für endliche Variablenzahl angewandte Verfahren bewiesen werden kann — die Funktion F ein Maximum. Bedeuten ferner $L_1(x), \dots, L_m(x)$ noch m weitere vollstetige Funktionen der Variablen x_1, x_2, \dots und werden nur diejenigen Wertsysteme dieser Variablen zugelassen, die den Bedingungen

$$L_1(x) = 0, \quad \dots, \quad L_m(x) = 0$$

genügen, so besitzt F ein relatives Maximum; dabei sind die Variablen stets an die Ungleichung

$$(x, x) \leq 1$$

gebunden.

Eine beschränkte Linearform der Variablen x_1, x_2, \dots ist, wie man sofort sieht, auch vollstetig in diesen Variablen. Wir schließen daraus leicht, daß eine vollstetige Funktion der Variablen x_1, x_2, \dots durch orthogonale Transformation derselben wiederum eine vollstetige Funktion der neuen Variablen wird.

Ist eine beschränkte quadratische Form K vollstetig, so ist offenbar, daß ihre Eigenwerte sich im Endlichen nicht häufen; zugleich läßt sich zeigen, daß ein Streckenspektrum überhaupt nicht vorhanden sein kann. Aus Satz III gewinnen wir mithin folgendes Resultat:

Satz V. Wenn eine beschränkte Form K vollstetig ist, so läßt sie sich stets durch eine orthogonale Substitution in die Gestalt bringen

$$(83) \quad K(x) = k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \dots;$$

dabei sind die Größen k_1, k_2, \dots die reziproken Eigenwerte von K und besitzen, falls sie in unendlicher Anzahl vorkommen, Null als einzige Verdichtungsstelle.

Wegen der mannigfaltigen und wichtigen Anwendungen dieses Satzes gebe ich hier einen sehr einfachen und von der obigen Theorie unabhängigen Beweis desselben.

Wir nehmen zunächst an, daß K eine positiv definite Form sei; alsdann seien

$$x_1 = l_{11}, \quad x_2 = l_{12}, \quad \dots$$

solche Werte der Variabeln, für welche $K(x)$ das Maximum k_1 erlangt. Offenbar fällt die Quadratsumme dieser Werte gleich 1 aus, da wir ja sonst den Wert der Form ohne Verletzung der Bedingung $(x, x) \leq 1$ vergrößern könnten.

Wir setzen

$$L_1(x) = l_{11} x_1 + l_{12} x_2 + \dots$$

und bestimmen, indem wir nunmehr den Variabeln die Bedingung

$$L_1(x) = 0$$

auferlegen, das relative Maximum k_2 von $K(x)$; dasselbe werde für die Werte

$$x_1 = l_{21}, \quad x_2 = l_{22}, \quad \dots$$

erlangt, deren Quadratsumme wiederum gleich 1 ausfallen muß. Ferner setzen wir

$$L_2(x) = l_{21} x_1 + l_{22} x_2 + \dots$$

und bestimmen, indem wir den Variabeln die Bedingungen

$$L_1(x) = 0, \quad L_2(x) = 0$$

auferlegen, das relative Maximum k_3 von $K(x)$; dasselbe werde für

$$x_1 = l_{31}, \quad x_2 = l_{32}, \quad \dots$$

erlangt. Wir setzen dann

$$L_3(x) = l_{31} x_1 + l_{32} x_2 + \dots$$

und erhalten durch Fortsetzung dieses Verfahrens ein System von linearen Formen L_1, L_2, L_3, \dots mit den Orthogonalitätseigenschaften

$$L_p(.) L_r(.) = 1,$$

$$L_p(.) L_q(.) = 0. \quad (p \neq q)$$

Auf Grund der früheren Betrachtungen (S. 196) bestimmen wir zu diesen Linearformen ein solches System von Linearformen

$$M_1(x), M_2(x), \dots,$$

daß

$$x'_1 = L_1(x),$$

$$x'_2 = L_2(x),$$

$$\dots \dots \dots$$

$$y_1 = M_1(x),$$

$$y_2 = M_2(x),$$

$$\dots \dots \dots$$

eine orthogonale Substitution der Variabeln x_1, x_2, \dots bilden. Die vermöge dieser orthogonalen Substitution transformierte Form $K(x)$ bezeichnen wir mit $K(x'y)$. Der Koeffizient von $x_1'^2$ in $K(x'y)$ muß offenbar gleich k_1 ausfallen. Andererseits dürfen weitere x'_i enthaltende Glieder in $K(x'y)$ nicht vorkommen, da ja die Differenz

$$K(x'y) - k_1(x_1'^2 + x_2'^2 + \dots + y_1^2 + y_2^2 + \dots) = K(x) - k_1(x, x)$$

für alle Werte der Variabeln $x'_1, x'_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ negativ oder Null ausfallen soll. Da die nämlichen Ueberlegungen für x'_2, x'_3, \dots gelten, so haben wir

$$K(x'y) = k_1 x_1'^2 + k_2 x_2'^2 + \dots + R(y),$$

wo $R(y)$ eine quadratische Form bedeutet, die allein die Variabeln y_1, y_2, \dots enthält.

Da K vollstetig ist, so gilt dies auch von der Form

$$K(x'0) = k_1 x_1'^2 + k_2 x_2'^2 + \dots$$

und mithin müssen die Größen k_1, k_2, \dots , falls sie in unendlicher Anzahl vorkommen, gegen Null konvergieren; denn sonst würde es eine Reihe von Werten von $K(x'0)$ geben, die gegen einen von Null verschiedenen Wert konvergiert, während jedes der Argumente x'_1, x'_2, \dots für sich gegen Null konvergiert.

Gäbe es nun ein Wertsystem $y_1 = m_1, y_2 = m_2, \dots$, für welches $R(m) > 0$ ausfiele, so könnte man q so bestimmen, daß auch $R(m) > k$ wird. Alsdann würde für

$$x'_1 = 0, x'_2 = 0, \dots, y_1 = m_1, y_2 = m_2, \dots$$

auch $K > k$ ausfallen; die Gleichungen

$$L_1(x) = 0, L_2(x) = 0, \dots, M_1(x) = m_1, M_2(x) = m_2, \dots$$

würden mithin ein Wertsystem der Variabeln x_1, x_2, \dots bestimmen,

für welches insbesondere die Bedingungen

$$L_1(x) = 0, \dots, L_{s-1}(x) = 0$$

erfüllt sind und zugleich $K > k_s$ ausfällt; dies widerspricht der Bestimmungsweise von k_s und mithin ist $R(y)$ nicht positiver Werte fähig.

Wegen

$$K(0y) = R(y)$$

ist $R(y)$ gewiß auch negativer Werte nicht fähig und folglich ist $R(y)$ identisch gleich Null; d. h. es ist

$$K(x) = k_1 L_1^2(x) + k_2 L_2^2(x) + \dots$$

Wird $K(x)$ nicht als eine definite Form angenommen, so führt die nämliche Ueberlegung auf die Darstellung

$$K(x) = k_1 L_1^2(x) + k_2 L_2^2(x) + \dots + R(y),$$

wo $R(y)$ positiver Werte nicht fähig ist. Da sodann $-R(y)$ als positiv definite Form eine Darstellung derselben Art zuläßt, so erhalten wir schließlich auch für K eine Darstellung durch die Quadrate orthogonaler Linearformen und damit ist der Beweis für den Satz V vollständig erbracht.

Ein hinreichendes Kriterium für die Vollstetigkeit einer Form gewinnen wir durch folgenden Satz.

Satz VI. Wenn für eine quadratische Form K eine der Summen

$$s_1 = \sum_{(p,q)} k_{pq} k_{pq} = \sum_{(p,q)} k_{pq}^2,$$

$$s_2 = \sum_{(p,q,r,s)} k_{pq} k_{rs} k_{rs} k_{pq},$$

$$\dots \dots \dots$$

endlich bleibt oder wenn für eine definite quadratische Form K eine der Summen

$$s_1 = \sum_{(p)} k_{pp},$$

$$s_2 = \sum_{(p,q,r)} k_{pq} k_{qr} k_{rp},$$

$$\dots \dots \dots$$

endlich bleibt, so ist K eine beschränkte vollstetige Form.

In der Tat, ist K eine quadratische Form, deren Koeffizienten eine endliche Quadratsumme besitzen, so folgt wegen

$$\left| x_1 \frac{\partial K(x, y)}{\partial y_1} + x_2 \frac{\partial K(x, y)}{\partial y_2} + \dots \right|^2 \leq \left(\frac{\partial K(x, y)}{\partial y_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial K(x, y)}{\partial y_2} \right)^2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial K(x, y)}{\partial y_r} \right)^2 \leq k_{r1}^2 + k_{r2}^2 + \dots$$

notwendig

$$|K(x)| \leq \sqrt{\sum_{(p,q)} k_{pq}^2}.$$

Durch Anwendung dieser Tatsache auf die quadratische Form

$$K(x) - K_n(x) = \sum_{(p,q)}^{(n)} k_{pq} x_p x_q,$$

wo rechts p, q alle ganzzahligen Wertepaare, abgesehen von solchen, für die zugleich $p \leq n$ und $q \leq n$, durchläuft, finden wir

$$|K(x) - K_n(x)| \leq \sqrt{\sum_{(p,q)}^{(n)} k_{pq}^2}$$

und hieraus entnehmen wir, da doch

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\sum_{(p,q)}^{(n)} k_{pq}^2} = 0$$

wird, die verlangte Vollstetigkeit von $K(x)$.

Ist K eine definite Form, so muß

$$k_{pq}^2 \leq k_{pp} k_{qq}$$

sein und es ist mithin

$$\sum_{(p,q)} k_{pq}^2 \leq \left(\sum_{(p)} k_{pp} \right)^2;$$

wenn also bei einer definiten Form $\sum_{(p)} k_{pp}$ endlich bleibt, so haben ihre Koeffizienten gewiß auch eine endliche Quadratsumme und die Form ist nach der vorigen Betrachtung wiederum eine vollstetige Funktion der Variablen.

Nummehr erkennen wir leicht der Reihe nach folgende Tatsachen:

1. Wenn eine beschränkte quadratische Form K nicht vollstetig ist, so ist sie auch für das besondere Wertsystem $0, 0, \dots$ nicht vollstetig. Diese Behauptung folgt durch Anwendung der Formel

$$K(x+a) = K(x) + 2K(x, a) + K(a),$$

wenn darin für a_1, a_2, \dots ein Wertsystem genommen wird, für welches K nicht vollstetig ist — mit Berücksichtigung des Umstandes, daß $K(x, a)$ als eine beschränkte Linearform gewiß vollstetig ist.

2. Wenn K eine vollstetige quadratische Form ist, so ist es auch die Form KK ; dies ergibt unmittelbar der Satz V.

3. Wenn K eine vollstetige, K^* irgend eine quadratische Form ist und für alle Wertsysteme x_1, x_2, \dots die Ungleichung

$$|K^*(x)| \leq |K(x)|$$

gilt, so ist auch K^* vollstetig; denn aus dieser Ungleichung folgt die Vollstetigkeit für das Wertsystem $0, 0, \dots$.

4. Wenn K eine vollstetige, K^* eine beschränkte Form ist, so ist die Faltung beider Formen vollstetig; wegen

$$|K(x, \cdot) K^*(x, \cdot)| \leq \sqrt{(KK(x))(K^* K^*(x))}$$

ist nämlich diese Faltung für das Wertsystem $0, 0, \dots$ gewiß vollstetig, da nach 2 die Form KK vollstetig ist.

5. Wenn die Faltung KK einer quadratischen Form K vollstetig ist, so ist es auch die Form K selbst; dies ergibt sich ebenso vermöge 1 aus der Ungleichung

$$|K(x)| \leq \sqrt{KK(x)}.$$

6. Ist eine der Formen, die durch wiederholte Faltung aus der beschränkten Form K entstanden sind:

$$K^{(3)} = KKK, \quad K^{(4)} = KKKK, \quad K^{(5)} = KKKKK, \quad \dots$$

vollstetig, so ist auch K vollstetig. Denn ist etwa $K^{(n)}$ vollstetig, so sind wegen 4 auch die Formen

$$K^{(n+1)}, K^{(n+2)}, \dots$$

vollstetig; wählen wir unter diesen eine Form aus, für die die Faltungszahl eine Potenz von 2 ist, etwa $K^{(2^p)}$, so schliessen wir durch g -malige Anwendung von 5. auf die Vollstetigkeit von K .

7. Wenn K eine beschränkte definite Form ist, so sind auch die Faltungen $K^{(3)}, K^{(5)}, \dots$ definit; denn es entsteht beispielsweise $K^{(5)}$ aus K , indem wir in $K(x)$ an Stelle der Variablen x_r die Ausdrücke $\frac{\partial K(x, y)}{\partial y_r}$ einsetzen.

Da nun allgemein s_r nichts anders als die Invariante $K^{(n)}(.,.)$ d. h. die Summe der Koeffizienten von x_r^2 in $K^{(n)}$ ist, so folgt aus 6. und 7. und da der Fall $f = 1$ bereits zuvor erledigt worden ist, die Richtigkeit des Satzes VI allgemein.

Aus Satz V und VI entnehmen wir die folgende Tatsache:

Satz VII. Eine quadratische Form K , die eine der Voraussetzungen des Satzes VI erfüllt, gestattet gewiß die orthogonale Transformation (83) auf eine Quadratsumme.

Ein Gegenstück zu dem in den Sätzen V—VII behandelten Fall bildet die Annahme, daß die Form K kein Punktspektrum, sondern nur ein Streckenspektrum besitzt. Um hier nur den einfachsten Fall — der überdies typisch ist — ins Auge zu fassen, fügen wir dieser Annahme noch die wei-

teren hinzu, daß das Streckenspektrum s aus einer endlichen Anzahl von Intervallen bestehen möge, daß ferner die Koeffizienten der Spektralform $\sigma(\mu, x)$ stetig differenzierbare Funktionen von μ seien und endlich, daß, wenn

$$\frac{d\sigma(\mu, x)}{d\mu} = \psi(\mu, x) = \sum_{(p, q=1, 2, \dots)} \psi_{pq}(\mu) x_p x_q,$$

gesetzt wird, $\psi_{11}(\mu)$ innerhalb s nirgends verschwindet und, wenn der Kürze halber

$$\psi_1(\mu) = \frac{\psi_{11}(\mu)}{\sqrt{\psi_{11}(\mu)}}, \quad \psi_2 = \frac{\psi_{12}(\mu)}{\sqrt{\psi_{11}(\mu)}}, \quad \dots$$

ist, diese unendlichvielen Funktionen $\psi_1(\mu), \psi_2(\mu), \dots$ linear von einander unabhängig ausfallen, in dem Sinne, daß bei willkürlicher Wahl von $u(\mu)$ zwischen den Integralen

$$(84) \quad \int_{(s)} u(\mu) \psi_1(\mu) d\mu, \quad \int_{(s)} u(\mu) \psi_2(\mu) d\mu, \quad \dots$$

keine lineare Relation bestehen soll, deren Koeffizienten Konstante mit endlicher Quadratsumme sind.

Führen wir in die Relation (82) diese Annahmen ein und setzen

$$\xi_1 = 1, \quad \xi_2 = 0, \quad \xi_3 = 0, \quad \dots$$

und an Stelle von $u(\mu)$ die Funktion

$$\frac{u(\mu)}{\sqrt{\psi_{11}(\mu)}},$$

so ergibt sich

$$(85) \quad \int_{(s)} (u(\mu))^2 d\mu = \sum_{(p=1, 2, \dots)} \left\{ \int_{(s)} u(\mu) \psi_p(\mu) d\mu \right\}^2,$$

und hieraus entnehmen wir die allgemeinere Formel

$$(86) \quad \int_{(s)} u(\mu) v(\mu) d\mu = \sum_{(p=1, 2, \dots)} \int_{(s)} u(\mu) \psi_p(\mu) d\mu \int_{(s)} v(\mu) \psi_p(\mu) d\mu.$$

Für

$$v(\mu) = \psi_r(\mu)$$

folgt mithin

$$(87) \quad \int_{(s)} u(\mu) \psi_r(\mu) d\mu = \sum_{(p=1, 2, \dots)} \int_{(s)} \psi_p(\mu) \psi_r(\mu) d\mu \int_{(s)} \psi_p(\mu) u(\mu) d\mu.$$

Aus unserer Annahme über die lineare Unabhängigkeit der Integrale (84) erkennen wir, daß die Relation (87) identisch für alle Funktionen $u(\mu)$ nicht anders erfüllt sein kann, als wenn

$$(88) \quad \begin{aligned} \int_{(s)} (\psi_r(\mu))^2 d\mu &= 1, \\ \int_{(s)} \psi_r(\mu) \psi_s(\mu) d\mu &= 0 \end{aligned} \quad (r \neq s)$$

ist.

Wegen des positiv definiten Charakters der Form $\psi(\mu, \xi)$ ist

$$(\psi_{11}\xi_1 + \psi_{12}\xi_2 + \dots)^2 \leq \psi(\mu, \xi) \psi_{11}$$

oder

$$(89) \quad (\psi_1\xi_1 + \psi_2\xi_2 + \dots)^2 \leq \psi(\mu, \xi).$$

Andererseits haben wir wegen (88)

$$\int_{(s)} (\psi_1\xi_1 + \psi_2\xi_2 + \dots)^2 d\mu = (\xi, \xi)$$

und, da auch

$$\int_{(s)} \psi(\mu, \xi) d\mu = (\xi, \xi)$$

ist, so wird

$$\int_{(s)} \{ \psi(\mu, \xi) - (\psi_1\xi_1 + \psi_2\xi_2 + \dots)^2 \} d\mu = 0.$$

Da aber der hier unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck nach (89) für keinen Wert von μ negativ ausfällt, so ist derselbe stets gleich Null, d. h. es ist

$$\psi(\mu, \xi) = (\psi_1\xi_1 + \psi_2\xi_2 + \dots)^2.$$

Wir ersehen hieraus, daß unter den gemachten Annahmen die charakteristische Eigenschaft der Spektralform $\sigma(\mu, \xi)$ darin besteht, daß ihre Ableitung nach μ das Quadrat einer Linearform wird, deren Koeffizienten die Orthogonalitätseigenschaften (85) und (88) besitzen. Da umgekehrt eine solche Form alle charakteristischen Eigenschaften einer Spektralform erfüllt, so ist es hiernach leicht, eine quadratische Form K zu konstruieren, deren Spektrum aus einer Zahl gegebener Intervalle besteht: man bestimme für die Intervalle s ein vollständiges System von orthogonalen Funktionen ψ_1, ψ_2, \dots d. h. ein System solcher Funktionen, die den Relationen (85) und (88) genügen — was leicht geschehen kann — und setze dann

$$K(\xi) = \int_{(s)} \frac{(\psi_1\xi_1 + \psi_2\xi_2 + \dots)^2}{\mu} d\mu.$$

Als einfachstes Beispiel diene die quadratische Form

$$(90) \quad K(x) = x_1x_2 + x_2x_3 + x_3x_4 + \dots;$$

dieselbe besitzt kein Punktspektrum und ihr Streckenspektrum

besteht aus den Intervallen

$$\lambda = -\infty \text{ bis } -1 \quad \text{und} \quad +1 \text{ bis } +\infty.$$

Wir finden

$$\psi_r(\mu) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\cos t}{\sqrt{\sin t}} \sin pt,$$

wo t den zwischen 0 und π gelegenen Wert von $\arccos \frac{1}{\mu}$ bedeutet. In der Tat bestätigt sich dann durch Rechnung

$$\int_{\substack{(-\infty \dots -1 \\ +1 \dots +\infty)} (\psi_1(\mu)x_1 + \psi_2(\mu)x_2 + \dots)^2 d\mu = (x, x),$$

$$K(x) = \int_{\substack{(-\infty \dots -1 \\ +1 \dots +\infty)} \frac{(\psi_1(\mu)x_1 + \psi_2(\mu)x_2 + \dots)^2}{\mu} d\mu.$$

In Bestätigung von Satz IV haben ferner, wie man erkennt, die unendlichvielen Gleichungen

$$x_1 - \frac{\lambda}{2} x_2 = 0,$$

$$x_2 - \frac{\lambda}{2} (x_1 + x_3) = 0,$$

$$x_3 - \frac{\lambda}{2} (x_2 + x_4) = 0,$$

$$\dots \dots \dots$$

für keinen Wert von λ Lösungen x_1, x_2, \dots , deren Quadratsumme endlich bleibt.

Ein anderes Beispiel liefert die quadratische Form

$$(91) \quad \frac{2}{\sqrt{2^2-1}} x_1 x_2 + \frac{4}{\sqrt{4^2-1}} x_2 x_3 + \frac{6}{\sqrt{6^2-1}} x_3 x_4 + \dots;$$

das Spektrum ist das nämliche, wie im ersten Beispiel. Wir finden

$$\psi_r(\mu) = \sqrt{\frac{2p-1}{2}} \frac{1}{\mu} P^{(r-1)}\left(\frac{1}{\mu}\right),$$

wo die P die Legendreschen Polynome sind. Setzen wir noch

$$x_r(\mu) = \sqrt{\frac{2p-1}{2}} \frac{1}{\mu} Q^{(r-1)}\left(\frac{1}{\mu}\right),$$

wo die Q die zugehörigen Kugelfunktionen zweiter Art bedeuten,

so erhält die Resolvente von K folgende Gestalt:

$$K(\lambda, x) = \sum_{(p, q \geq p)} 4\lambda \psi_p(\lambda) \chi_q(\lambda) x_p x_q.$$

Die beiden quadratischen Formen (90) und (91) lassen sich durch eine orthogonale Substitution der Variablen in einander überführen, wie aus ihrer Darstellung durch die Spektralform hervorgeht.

Läßt man die oben gemachte Annahme der linearen Unabhängigkeit der Funktionen $\psi_1(\mu), \psi_2(\mu), \dots$ fallen, so wird die Ableitung der Spektralform nicht ein Quadrat, sondern eine Summe von Quadraten linearer Formen von entsprechender Art.

XII.

Simultanes System quadratischer Formen, die Hermitesche Form, die schiefsymmetrische Form und die Bilinearform mit unendlichvielen Variablen.

Die in Abschnitt XI entwickelten Methoden und Resultate lassen sich ohne prinzipielle Schwierigkeit auf allgemeinere Formen mit unendlichvielen Variablen ausdehnen. Wir betrachten zunächst den Fall eines simultanen Systems zweier quadratischer Formen, von denen die eine definiten Charakter hat, die andere als Aggregat von positiven und negativen Quadraten der Variablen vorgelegt ist. Mit Hilfe meiner Methode des Grenzüberganges, ausgehend von Formen mit endlicher Variabelnzahl können wir leicht die entsprechende Theorie entwickeln; wir heben nur folgendes Resultat hervor:

Satz VIII. Es sei eine positiv definite vollstetige abgeschlossene quadratische Form $K(x)$ und außerdem eine quadratische Form von der Gestalt

$$V(x) = v_1 x_1^2 + v_2 x_2^2 + \dots$$

vorgelegt, wo v_1, v_2, \dots bestimmte Werte $+1$ oder -1 sind: alsdann giebt es stets eine unendliche Reihe von Null verschiedener Größen $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, deren Vorzeichen bez. v_1, v_2, \dots sind und die gegen Null konvergieren — ihre reziproken Werte mögen Eigenwerte von K in Bezug auf V heißen — und von zugehörigen beschränkten Linearformen $L_1(x), L_2(x), \dots$ — sie mögen die zugehörigen Eigenformen heißen — von solcher Art, daß die „Polaritätsrelationen“

$$L_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) L_p(\cdot) = v_p,$$

$$L_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) L_q(\cdot) = 0, \quad (p \neq q)$$

erfüllt sind und daß ferner die vorgelegte quadratische Form die Darstellung

$$K(x) = |\kappa_1| (L_1(x))^2 + |\kappa_2| (L_2(x))^2 + \dots$$

gestattet.

Man kann diesen Satz VIII auch ohne den Grenzübergang von endlicher zu unendlicher Variablenzahl lediglich auf Grund des Satzes V mit Ausschluß neuer Konvergenzbetrachtungen beweisen.

Zu dem Zwecke setzen wir zunächst die vorgelegte Form $K(x)$ als abgeschlossen voraus: wir bringen dann diese Form $K(x)$ nach Satz V durch eine orthogonale Transformation der Variablen x_1, x_2, \dots in die Gestalt einer Quadratsumme; wir bezeichnen die neuen Variablen mit x'_1, x'_2, \dots und finden

$$K(x) = k_1 x'^2_1 + k_2 x'^2_2 + \dots,$$

wo dann k_1, k_2, \dots lauter positive Größen sind, die gegen Null konvergieren. Ferner bezeichnen wir mit $V'(x')$ die durch jene orthogonale Transformation aus $V(x)$ hervorgehende quadratische Form der Variablen x'_1, x'_2, \dots und endlich mit $V'(\sqrt{k}\xi)$ diejenige quadratische Form der Variablen ξ_1, ξ_2, \dots , die aus $V'(x')$ hervorgeht, wenn wir in derselben an Stelle von x'_1, x'_2, \dots die Ausdrücke $\sqrt{k_1}\xi_1, \sqrt{k_2}\xi_2, \dots$ einsetzen.

Wir können nun leicht zeigen, daß $V'(\sqrt{k}\xi)$ eine vollstetige Form der Variablen ξ_1, ξ_2, \dots ist. In der Tat ist, wie man sieht, $V'(x')$ als Differenz zweier Einzelformen $E_1(x')$ und $E_2(x')$ darstellbar; dieselben genügen als solche den Ungleichungen

$$E_1(x') \leq (x', x'), \quad E_2(x') \leq (x', x').$$

Setzen wir an Stelle von x'_1, x'_2, \dots wieder $\sqrt{k_1}\xi_1, \sqrt{k_2}\xi_2, \dots$ ein, so gehen diese Ungleichungen über in

$$E_1(\sqrt{k}\xi) \leq k_1 \xi^2_1 + k_2 \xi^2_2 + \dots,$$

$$E_2(\sqrt{k}\xi) \leq k_1 \xi^2_1 + k_2 \xi^2_2 + \dots$$

Wären nun diese Einzelformen nicht vollstetig in den Variablen ξ_1, ξ_2, \dots , so müßten sich auch Wertsysteme $\alpha^{(n)}_1, \alpha^{(n)}_2, \dots$ finden lassen, für die

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha^{(n)}_1 = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \alpha^{(n)}_2 = 0, \quad \dots$$

wird, während die Einzelformen, die ja positiv definit sind, für

$$\xi_1 = \alpha^{(n)}_1, \quad \xi_2 = \alpha^{(n)}_2, \quad \dots$$

Werte erhalten müßten, die oberhalb einer positiven von n unab-

hängigen Größe bleiben; dies aber widerspräche den obigen Ungleichungen, da $K(x)$ vollstetig ist. Da demnach $E_1(\sqrt{k}\xi)$, $E_2(\sqrt{k}\xi)$ vollstetig in ξ_1, ξ_2, \dots sind, so ist dies auch $V'(\sqrt{k}\xi)$. Die Tatsache der Vollstetigkeit von $E_1(\sqrt{k}\xi)$, $E_2(\sqrt{k}\xi)$ in den Variablen ξ_1, ξ_2, \dots folgt auch unmittelbar aus 4. auf S. 205.

Nunmehr transformieren wir nach Satz V die Variablen ξ_1, ξ_2, \dots orthogonal in die neuen Variablen ξ'_1, ξ'_2, \dots derart, daß die Form $V'(\sqrt{k}\xi)$ die Gestalt

$$V'(\sqrt{k}\xi) = \kappa_1 \xi_1'^2 + \kappa_2 \xi_2'^2 + \dots$$

erhält, worin $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ gewisse reelle Größen sind, die gegen Null konvergieren. Bezeichnen wir nun diejenigen Linearformen von x'_1, x'_2, \dots , die aus den Formen $\xi'_r(\xi)$ hervorgehen, wenn wir darin für ξ_1, ξ_2, \dots bez. die Ausdrücke $\sqrt{k_1}x'_1, \sqrt{k_2}x'_2, \dots$ einsetzen, mit $\xi'_r(\sqrt{k}x')$, so ist, da jene Formen eine orthogonale Transformation bilden:

$$\begin{aligned} K(x) &= (\sqrt{k_1}x'_1)^2 + (\sqrt{k_2}x'_2)^2 + \dots \\ &= (\xi'_1(\sqrt{k}x'))^2 + (\xi'_2(\sqrt{k}x'))^2 + \dots; \end{aligned}$$

ferner wird:

$$\begin{aligned} \xi'_r(\cdot) V'(\sqrt{k}\xi, \sqrt{k}\cdot) &= \frac{\partial \xi'_r(\xi)}{\partial \xi_1} \frac{\partial V'(\sqrt{k}\xi, \sqrt{k}\eta)}{\partial \eta_1} + \frac{\partial \xi'_r(\xi)}{\partial \xi_2} \frac{\partial V'(\sqrt{k}\xi, \sqrt{k}\eta)}{\partial \eta_2} + \dots \\ &= \xi'_r(\sqrt{k}\cdot) V'(\sqrt{k}\xi, \cdot) \end{aligned}$$

und folglich wird:

$$\xi'_r(\sqrt{k}\cdot) V'(\sqrt{k}\xi, \cdot) = \kappa_r \xi'_r(\xi).$$

Aus dieser Formel schließen wir in gleicher Weise

$$\xi'_r(\sqrt{k}\cdot) V'(\cdot, \cdot) \xi'_r(\sqrt{k}\cdot) = \kappa_r \xi'_r(\cdot) \xi'_r(\cdot).$$

Wenn wir nun wieder zu den Variablen x_1, x_2, \dots zurückkehren und allgemein mit $A_r(x)$ diejenige Linearform von x_1, x_2, \dots bezeichnen, die dabei aus $\xi'_r(\sqrt{k}x')$ wird, so erhalten wir

$$A_r(\cdot) V(\cdot, \cdot) A_r(\cdot) = \kappa_r \xi'_r(\cdot) \xi'_r(\cdot)$$

und das ist wegen der Orthogonalität der Formen $\xi'_r(\xi)$ gleich $\kappa_r (p = q)$ oder gleich Null ($p \neq q$); andererseits wird

$$K(x) = A_1^2(x) + A_2^2(x) + \dots$$

Wäre $\kappa_r = 0$, so müßte für alle x_1, x_2, \dots

$$A_r(\cdot) V(\cdot, \cdot) K(\cdot, x) = 0$$

sein, was der Abgeschlossenheit von K und von V wider-

$$\begin{aligned}\xi'_1(\xi) &= \alpha_1, \\ &\dots \dots \dots \xi'_{e+1}(\xi) = \alpha_{e+1}, \\ \xi'_{e+2}(\xi) &= 0, \\ \xi'_{e+3}(\xi) &= 0, \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}$$

Die durch Auflösung dieser Gleichungen entstehenden Werte von ξ_1, ξ_2, \dots würden einen Widerspruch ergeben, da sie in die vorhin aufgestellte Identität

$$v_1(x_1(\sqrt{k}\xi))^2 + v_2(x_2(\sqrt{k}\xi))^2 + \dots = \kappa_1(\xi'_1(\xi))^2 + \kappa_2(\xi'_2(\xi))^2 + \dots$$

eingesetzt, der linken Seite einen nicht negativen (bez. nicht positiven) Wert, der rechten Seite dagegen gewiß einen negativen (bez. positiven) Wert erteilen würden.

Um den zweiten der oben genannten Fälle zu behandeln, gehen wir von der in x'_1, x'_2, \dots identischen Gleichung

$$v_1(x_1(x'))^2 + v_2(x_2(x'))^2 + \dots = \kappa_1\left(\xi'_1\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right)\right)^2 + \kappa_2\left(\xi'_2\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right)\right)^2 + \dots$$

aus, wo $\xi'_1\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right), \xi'_2\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right), \dots$ diejenigen Linearformen von x'_1, x'_2, \dots bedeuten, die aus $\xi'_1(\xi), \xi'_2(\xi), \dots$ entstehen, wenn wir an Stelle von ξ_1, ξ_2, \dots die Ausdrücke $\frac{x'_1}{\sqrt{k}_1}, \frac{x'_2}{\sqrt{k}_2}, \dots$ setzen. Da jedoch die Linearformen $\xi'_1\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right), \xi'_2\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right), \dots$ nicht notwendig beschränkte Linearformen in x'_1, x'_2, \dots werden, so hat obige Identität nur als Abschnittsgleichung einen Sinn und das im ersten Falle eingeschlagene Verfahren bedarf der folgenden Modifikation.

Wir nehmen an, es seien $\kappa_1, \dots, \kappa_e$ negativ (bez. positiv), $\kappa_{e+1}, \kappa_{e+2}, \dots$ sämtlich positiv (bez. negativ), ferner v_1, \dots, v_{e+1} negativ (bez. positiv). Alsdann setzen wir

$$\begin{aligned}\xi'_1\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right) &= \alpha_{e+1}x'_1 + \alpha_{e+2}x'_2 + \dots, \\ &\dots \dots \dots \xi'_e\left(\frac{x'}{\sqrt{k}}\right) = \alpha_{e+1}x'_1 + \alpha_{e+2}x'_2 + \dots\end{aligned}$$

Ferner denken wir uns die Gleichungen

$$x_1(x') = \alpha_1, \dots, x_{e+1}(x') = \alpha_{e+1}, x_{e+2}(x') = 0, x_{e+3}(x') = 0, \dots$$

nach x'_1, x'_2, \dots aufgelöst und stellen die Lösungen als Funktionen von a_1, \dots, a_{e+1} , wie folgt, dar:

$$x'_1 = o_{11} a_1 + \dots + o_{1e+1} a_{e+1},$$

$$x'_2 = o_{21} a_1 + \dots + o_{2e+1} a_{e+1},$$

$$\dots \dots \dots$$

Endlich bestimmen wir für jedes n solche $e+1$ Größen $a_1^{(n)}, \dots, a_{e+1}^{(n)}$, daß nach Eintragung dieser Werte von x'_1, x'_2, \dots die $e+1$ Gleichungen

$$\alpha_{11} x'_1 + \dots + \alpha_{1n} x'_n = 0,$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\alpha_{e1} x'_1 + \dots + \alpha_{en} x'_n = 0,$$

$$a_1^2 + \dots + a_{e+1}^2 = 1$$

für

$$a_1 = a_1^{(n)}, \dots, a_{e+1} = a_{e+1}^{(n)}$$

erfüllt sind.

Wählen wir nun solche $n = n_h$ aus, daß die Grenzwerte von $a_1^{(n_h)}, \dots, a_{e+1}^{(n_h)}$ für $h = \infty$ existieren und setzen die durch diese Werte $a_1^{(n_h)}, \dots, a_{e+1}^{(n_h)}$ vermittelten Größen x'_1, \dots, x'_{n_h} in den n_h ten Abschnitt der obigen Identität

$$v_1(x_1(x'))^2 + v_2(x_2(x'))^2 + \dots = \kappa_1 \left(\xi'_1 \left(\frac{x'}{\sqrt{k}} \right) \right)^2 + \kappa_2 \left(\xi'_2 \left(\frac{x'}{\sqrt{k}} \right) \right)^2 + \dots$$

ein, so erkennen wir, daß die linke Seite dieser Identität, da sie eine beschränkte Form der Variablen x'_1, x'_2, \dots darstellt und als solche nach §S. 178 stetig in diesen Variablen ist, in der Grenze für $h = \infty$ den Wert -1 erhält, während die rechte Seite beständig ≥ 0 ausfällt.

Hiernach sind beide Fälle als unmöglich erkannt und wir dürfen also von vorneherein allgemein κ_p vom selben Vorzeichen wie v_p annehmen.

Setzen wir daher jetzt

$$L_p(x) = \frac{A_p(x)}{\sqrt{|\kappa_p|}},$$

so sind die Linearformen $L_1(x), L_2(x), \dots$ von der im Satze VIII verlangten Beschaffenheit.

Das nämliche Schlußverfahren ermöglicht die Behandlung einer nicht abgeschlossenen Form K .

Um dies einzusehen, bringen wir wiederum die Form K nach Satz V durch eine orthogonale Transformation der Variablen $x_1,$

x_1, \dots in die Gestalt einer Quadratsumme. Wir setzen

$$K(x) = k_1 x_1'^2 + k_2 x_2'^2 + \dots,$$

wo k_1, k_2, \dots teils positive teils verschwindende Größen sind.

Wir bezeichnen wiederum mit $V'(x')$ die durch jene orthogonale Transformation aus $V(x)$ hervorgehende quadratische Form der Variablen x'_1, x'_2, \dots und endlich mit $V'(\sqrt{k}\xi)$ diejenige quadratische Form der Variablen ξ_1, ξ_2, \dots , die aus $V'(x')$ hervorgeht, wenn wir in derselben an Stelle von x'_1, x'_2, \dots die Ausdrücke $\sqrt{k_1}\xi_1, \sqrt{k_2}\xi_2, \dots$ einsetzen. Da $V'(\sqrt{k}\xi)$ eine vollstetige Form in ξ_1, ξ_2, \dots ist, so können wir nach Satz V die Variablen ξ_1, ξ_2, \dots orthogonal in die neuen Variablen ξ'_1, ξ'_2, \dots transformieren derart, daß

$$V'(\sqrt{k}\xi) = \kappa_1 \xi_1'^2 + \kappa_2 \xi_2'^2 + \dots$$

sind, worin $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ gewisse teils positive oder negative teils verschwindende Größen sind, die, wenn in unendlicher Anzahl vorhanden gegen Null konvergieren. Bilden wir endlich entsprechend wie vorhin die Ausdrücke $\xi'_r(\sqrt{k}x')$ und bezeichnen allgemein mit $A_r(x)$ diejenige Linearform, die aus $\xi'_r(\sqrt{k}x')$ wird, wenn wir darin statt der Variablen x'_1, x'_2, \dots wieder die ursprünglichen Variablen x_1, x_2, \dots einführen, so wird wie vorhin

$$K(x) = A_1^2(x) + A_2^2(x) + \dots,$$

$$A_r(\cdot)V(\cdot, \cdot)A_s(\cdot) = 0, \quad (p \neq q) \quad \text{bez.} = \kappa_r \quad (p = q).$$

Wir sprechen dieses den Satz VIII ergänzende Resultat wie folgt aus:

Satz VIII. Es sei eine positiv definite vollstetige quadratische Form $K(x)$ und außerdem eine quadratische Form von der Gestalt*

$$V(x) = v_1 x_1^2 + v_2 x_2^2 + \dots$$

vorgelegt, wo v_1, v_2, \dots bestimmte Werte $+1$ oder -1 sind: alsdann giebt es stets eine Reihe von teils positiven oder negativen teils verschwindenden Größen $\kappa_1, \kappa_2, \dots$, die, wenn in unendlicher Anzahl vorhanden, gegen Null konvergieren und von zugehörigen beschränkten Linearformen $A_1(x), A_2(x), \dots$ derart, daß die Polaritätsrelationen

$$A_r(\cdot)V(\cdot, \cdot)A_s(\cdot) = \kappa_r,$$

$$A_r(\cdot)V(\cdot, \cdot)A_s(\cdot) = 0, \quad (p \neq q)$$

erfüllt sind und daß ferner die vorgelegte quadratische Form die Darstellung

$$K(x) = A_1^2(x) + A_2^2(x) + \dots$$

gestattet.

Unter einer *Hermiteischen Form* der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ verstehen wir eine Bilinearform dieser Variablen von der Gestalt

$$H(x, y) = \sum_{(p, q)} h_{pq} x_p y_q,$$

deren Koeffizienten h_{pq} komplexe der Bedingung

$$h_{pq} = k_{pq} + i s_{pq} = \bar{h}_{qp} = k_{qp} - i s_{qp}$$

genügende Größen sind. Stellt sowohl Real- wie Imaginärteil von $H(x, y)$ eine vollstetige Funktion der reellen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ dar, so lassen sich reelle im Endlichen nirgends sich verdichtende Werte $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ — die Eigenwerte von H — und zugehörige Linearformen mit komplexen Koeffizienten $L_1(x), L_2(x), \dots$ — die Eigenformen von H — finden, so daß

$$(x, y) = L_1(x) \bar{L}_1(y) + L_2(x) \bar{L}_2(y) + \dots,$$

$$H(x, y) = \frac{L_1(x) \bar{L}_1(y)}{\lambda_1} + \frac{L_2(x) \bar{L}_2(y)}{\lambda_2} + \dots$$

wird und daß die Orthogonalitätseigenschaften

$$L_p(\cdot) \bar{L}_p(\cdot) = 1, \quad L_p(\cdot) \bar{L}_q(\cdot) = 0 \quad (p \neq q)$$

erfüllt sind; die horizontalen Striche deuten die Vertauschung von i mit $-i$ an. Der Beweis dieser Tatsache kann analog wie unten der Beweis des spezielleren Satzes IX geführt werden.

Nehmen wir die Koeffizienten der Hermiteischen Form rein imaginär an und unterdrücken alsdann den Faktor i , so entspringt die schiefsymmetrische Form; unter einer *schiefsymmetrischen Form* verstehen wir mithin eine Bilinearform der Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ von der Gestalt

$$S(x, y) = \sum_{(p, q)} s_{pq} x_p y_q,$$

deren Koeffizienten reelle der Bedingung

$$s_{pq} = -s_{qp}, \quad s_{pp} = 0$$

genügende Größen sind. Die vorhin für eine Hermiteische Form ausgesprochene Tatsache drückt sich für den besonderen Fall der schiefsymmetrischen Form, wie folgt, aus:

Satz IX. Wenn die schiefsymmetrische Form $S(x, y)$ vollstetig ist, so gibt es eine orthogonale Transformation der Variablen

$$x_1, x_2, x_3, x_4, \dots$$

in die neuen Variablen

$$\xi_1, \xi'_1, \xi_2, \xi'_2, \dots$$

so daß, wenn die Variablen $y_1, y_2, y_3, y_4, \dots$ mittelst derselben orthogonalen Transformation simultan in die Variablen $\eta_1, \eta'_1, \eta_2, \eta'_2, \dots$ übergehen, die Form S die Gestalt

$$S(x, y) = k_1(\xi_1 \eta'_1 - \xi'_1 \eta_1) + k_2(\xi_2 \eta'_2 - \xi'_2 \eta_2) + \dots$$

erhält; dabei sind k_1, k_2, \dots Größen, die, falls sie in unendlicher Zahl vorkommen, Null als einzige Verdichtungsstelle besitzen.

Zum Beweise betrachten wir $2S(x, y)$ als quadratische Form der unendlichvielen Variablen $x_1, y_1, x_2, y_2, \dots$ und erkennen sodann aus Satz V das Vorhandensein von Größen k_1, k_2, \dots und zugehörigen Linearformen $L_1(x, y), L_2(x, y), \dots$ jener Variablen, so daß

$$2S(x, y) = k_1(L_1(x, y))^2 + k_2(L_2(x, y))^2 + \dots$$

und

$$(x, x) + (y, y) = (L_1(x, y))^2 + (L_2(x, y))^2 + \dots$$

wird. Mit Rücksicht auf die Eigenschaften der schiefsymmetrischen Form

$$S(x, y) = -S(y, x),$$

$$S(x, y) = -S(-x, y)$$

folgt leicht, daß in der obigen Darstellung für $2S(x, y)$ zu jedem k_r, L_r stets noch die Eigenwerte und zugehörigen Linearformen

$$k_{r'} = -k_r,$$

$$L_{r'}(x, y) = L_r(y, x),$$

$$k_{r''} = -k_r,$$

$$L_{r''}(x, y) = L_r(-x, y),$$

$$k_{r'''} = -k_{r'} = k_r,$$

$$L_{r'''}(x, y) = L_{r'}(-x, y) = L_r(y, -x)$$

vorhanden sein müssen, deren Vereinigung in der Darstellung von $2S(x, y)$ die Glieder

$$k_r \{ (L_r(x, y))^2 - (L_r(y, x))^2 - (L_r(-x, y))^2 + (L_r(y, -x))^2 \}$$

und in der Darstellung von $(x, x) + (y, y)$ die Glieder

$$(L_r(x, y))^2 + (L_r(y, x))^2 + (L_r(-x, y))^2 + (L_r(y, -x))^2$$

liefert.

Setzen wir nun

$$L_r(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (O_r(x) + O'_r(y)),$$

wo $O_r(x)$ eine lineare Form von x_1, x_2, \dots und $O'_r(y)$ eine lineare Form von y_1, y_2, \dots ist, so gehen die obigen Darstellungen über in

$$S(x, y) = \sum k_r (O_r(x) O'_r(y) - O'_r(x) O_r(y)),$$

$$(x, x) + (y, y) = \sum (O_r(x))^2 + (O'_r(x))^2 + (O_r(y))^2 + (O'_r(y))^2,$$

und da $L_1(x, y), L_2(x, y), \dots$ zu einander orthogonal sind, folgt leicht auch die Orthogonalität der Formen O_1, O_2, \dots ; mithin bestimmen

$$\xi_r = O_r(x), \quad \xi'_r = O'_r(x)$$

eine orthogonale Transformation von der verlangten Beschaffenheit.

Aus dieser Darstellung folgt durch eine einfache Ueberlegung, wie sie später ähnlich angestellt werden wird (S. 224), daß die aus $(x, y) - \lambda S(x, y)$ entspringenden inhomogenen Gleichungen eindeutig lösbar sind, außer wenn $\lambda = \frac{i}{k_1}, \frac{i}{k_2}, \dots$ ist; für diese rein imaginären Eigenwerte der Form $S(x, y)$ haben die homogenen Gleichungen eine nicht identisch verschwindende Lösung und zwar ist die Anzahl der von einander unabhängigen Lösungen stets endlich.

Was schließlich die Theorie der Bilinearform betrifft, so sehen wir zunächst ohne Schwierigkeit folgende Tatsachen ein:

Wenn die Bilinearform $A(x, y)$ eine vollstetige Funktion der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ darstellt, so ist, wenn A_n den n^{ten} Abschnitt der Bilinearform A bezeichnet, für jedes Wertsystem der unendlichvielen Variablen

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_n(., x) A_n(., x) = A(., x) A(., x)$$

und zwar im Sinne gleichmäßiger Konvergenz, d. h. es ist

$$(92) \quad |A(., x) A(., x) - A_n(., x) A_n(., x)| \leq \varepsilon_n,$$

wo ε_n gewisse von den Variablen x_1, x_2, \dots unabhängige mit unendlichwachsendem n gegen Null abnehmende Größen sind. Daraus folgt, daß die quadratische Form $A(., x) A(., x)$ stets vollstetig ist, wenn die Bilinearform $A(x, y)$ vollstetig ist.

Eine Bilinearform $A(x, y)$ ist stets vollstetig, wenn die quadratische Form $A(., x) A(., x)$ vollstetig ist, also beispielsweise gewiß, wenn die Summe der Quadrate der Koeffizienten von A endlich bleibt. In der Tat, fassen wir $A(x, y)$ als quadratische Form der Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ auf, so folgt aus der Ungleichung

$$|A(x, y)| \leq \sqrt{A(., x) A(., x)},$$

durch die in 4. und 5. (S. 205) angewandte Schlußweise, daß $A(x, y)$ vollstetig ist.

Diese Mitteilung möchte ich mit der Entwicklung eines Satzes beschließen, der — wie ich in der folgenden Mitteilung zeigen

werde — auf die einfachste Weise zur Auflösung der Integralgleichungen zweiter Art mit unsymmetrischem Kern verwandt werden kann; derselbe lautet:

Satz X. Wenn

$$A(x, y) = \sum_{(p, q)} a_{pq} x_p y_q$$

eine vollstetige Bilinearform der unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots; y_1, y_2, \dots$ ist, so haben gewiß entweder die unendlichvielen Gleichungen

$$(93) \quad \begin{aligned} (1 + a_{11})x_1 + a_{12}x_2 + \dots &= a_1, \\ a_{21}x_1 + (1 + a_{22})x_2 + \dots &= a_2, \\ \dots &\dots \end{aligned}$$

für alle möglichen Größen a_1, a_2, \dots mit konvergenter Quadratsumme eine eindeutig bestimmte Lösung x_1, x_2, \dots mit konvergenter Quadratsumme — oder die entsprechenden homogenen Gleichungen

$$(94) \quad \begin{aligned} (1 + a_{11})x_1 + a_{12}x_2 + \dots &= 0, \\ a_{21}x_1 + (1 + a_{22})x_2 + \dots &= 0, \\ \dots &\dots \end{aligned}$$

lassen eine Lösung x_1, x_2, \dots mit der Quadratsumme 1 zu.

Zum Beweise betrachten wir zunächst irgend ein System von n linearen Gleichungen und n Unbekannten mit nicht verschwindender Determinante von der Gestalt

$$\begin{aligned} b_{11}x_1 + \dots + b_{1n}x_n &= b_1, \\ \dots &\dots \\ b_{n1}x_1 + \dots + b_{nn}x_n &= b_n. \end{aligned}$$

Bezeichnen β_1, \dots, β_n die Lösungen dieser Gleichungen, so ist gewiß

$$\begin{aligned} (b_{11}\beta_1 + \dots + b_{1n}\beta_n)^2 + \dots + (b_{n1}\beta_1 + \dots + b_{nn}\beta_n)^2 \\ = b_1(b_{11}\beta_1 + \dots + b_{1n}\beta_n) + \dots + b_n(b_{n1}\beta_1 + \dots + b_{nn}\beta_n) \end{aligned}$$

und folglich wird

$$\begin{aligned} (b_{11}\beta_1 + \dots + b_{1n}\beta_n)^2 + \dots + (b_{n1}\beta_1 + \dots + b_{nn}\beta_n)^2 \\ \leq \sqrt{(\beta_1^2 + \dots + \beta_n^2) \{ (b_{11}b_1 + \dots + b_{n1}b_n)^2 + \dots + (b_{1n}b_1 + \dots + b_{nn}b_n)^2 \}}. \end{aligned}$$

Nunmehr sei m das Minimum der quadratischen Form

$$(b_{11}x_1 + \dots + b_{1n}x_n)^2 + \dots + (b_{n1}x_1 + \dots + b_{nn}x_n)^2$$

bei der Nebenbedingung

$$(95) \quad x_1^2 + \dots + x_n^2 = 1$$

greifen, daß die Grenzwerte

$$\alpha_1 = \lim_{h \rightarrow \infty} \alpha_1^{(n_h)}, \quad \alpha_2 = \lim_{h \rightarrow \infty} \alpha_2^{(n_h)}, \quad \dots$$

existieren; die Größen $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ haben eine ebenfalls unterhalb der Grenze (98) liegende Quadratsumme und müssen wegen der Vollstetigkeit der Linearformen

$$a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \dots$$

gewiß jede der Gleichungen des vorgelegten Systems (93) befriedigen.

Zweitens mögen die Minima m_1, m_2, \dots gegen Null konvergieren; die Werte der Variablen mit der Quadratsumme 1, für welche diese Minima eintreten, seien

$$\mu_1^{(n)}, \dots, \mu_n^{(n)}.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} & ((1 + a_{11})x_1 + \dots + a_{1n}x_n)^2 + \dots + (a_{n1}x_1 + \dots + (1 + a_{nn})x_n)^2 \\ & = A_n(\cdot, x) A_n(\cdot, x) + 2A_n(x, x) + (x, x)_n \end{aligned}$$

und folglich

$$(99) \quad A_n(\cdot, \mu^{(n)}) A_n(\cdot, \mu^{(n)}) + 2A_n(\mu^{(n)}, \mu^{(n)}) + 1 = m_n.$$

Nun denken wir uns wieder eine solche Reihe ganzer Zahlen n_1, n_2, \dots herausgegriffen, daß die Grenzwerte

$$\mu_1 = \lim_{h \rightarrow \infty} \mu_1^{(n_h)}, \quad \mu_2 = \lim_{h \rightarrow \infty} \mu_2^{(n_h)}, \quad \dots$$

existieren; die Größen μ_1, μ_2, \dots genügen dann der Bedingung

$$(100) \quad (\mu, \mu) \leq 1.$$

Mit Rücksicht auf (92) und wegen der Vollstetigkeit der quadratischen Form $A(x, x)$ folgt aus (99), wenn wir darin n_h an Stelle von n einsetzen und zur Grenze $h = \infty$ übergehen

$$(101) \quad A(\cdot, \mu) A(\cdot, \mu) + 2A(\mu, \mu) + 1 = 0.$$

Wir betrachten nun die quadratische Form

$$\begin{aligned} (102) \quad & ((1 + a_{11})x_1 + a_{12}x_2 + \dots)^2 + (a_{21}x_1 + (1 + a_{22})x_2 + \dots)^2 \\ & = A(\cdot, x) A(\cdot, x) + 2A(x, x) + (x, x); \end{aligned}$$

da dieselbe positiv definit ist, so folgt insbesondere

$$(103) \quad A(\cdot, \mu) A(\cdot, \mu) + 2A(\mu, \mu) + (\mu, \mu) \geq 0;$$

hieraus entnehmen wir wegen (101)

$$(\mu, \mu) \geq 1;$$

$$x_1 = y_1 + \frac{\partial T(x, y)}{\partial x_1},$$

$$x_2 = y_2 + \frac{\partial T(x, y)}{\partial x_2},$$

$$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$$

besitzt.

Zum Beweise setzen wir in $S(x, y)$

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} x'_1, \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} x'_2, \quad \dots,$$

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} y'_1, \quad y_2 = \frac{1}{\sqrt{\kappa_2}} y'_2, \quad \dots$$

ein und erhalten dann eine schiefsymmetrische vollstetige Form $S'(x', y')$, während $\kappa(x)$ in (x', x') übergeht. Aus (107) wird ein Gleichungssystem von folgender Gestalt

$$(108) \quad \begin{aligned} x'_1 + s'_{12} x'_2 + s'_{13} x'_3 + \dots &= y'_1, \\ s'_{21} x'_1 + x'_2 + s'_{23} x'_3 + \dots &= y'_2, \\ s'_{31} x'_1 + s'_{32} x'_2 + x'_3 + \dots &= y'_3, \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{aligned}$$

Führen wir nunmehr auf S' nach Satz IX die orthogonale Transformation aus, so geht das zu S' gehörige Gleichungssystem (108) in ein Gleichungssystem von folgender Gestalt über:

$$\begin{aligned} \xi_1 + k_1 \xi'_1 &= \eta_1, \\ -k_1 \xi_1 + \xi'_1 &= \eta'_1, \\ \xi_2 + k_2 \xi'_2 &= \eta_2, \\ -k_2 \xi_2 + \xi'_2 &= \eta'_2, \\ &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem besitzt, wie man sieht, die Auflösungen

$$\xi_1 = \eta_1 + \frac{\partial T(\xi \xi', \eta \eta')}{\partial \xi_1},$$

$$\xi'_1 = \eta'_1 + \frac{\partial T(\xi \xi', \eta \eta')}{\partial \xi'_1},$$

$$\xi_2 = \eta_2 + \frac{\partial T(\xi \xi', \eta \eta')}{\partial \xi_2},$$

$$\xi'_2 = \eta'_2 + \frac{\partial T(\xi \xi', \eta \eta')}{\partial \xi'_2},$$

$$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$$

wenn

$$\begin{aligned} T(\xi\xi', \eta\eta') = & -\frac{k_1^2}{1+k_1^2}(\xi_1\eta_1+\xi_1'\eta_1') - \frac{k_2^2}{1+k_2^2}(\xi_2\eta_2+\xi_2'\eta_2') - \dots \\ & -\frac{k_1}{1+k_1^2}(\xi_1\eta_1'-\xi_1'\eta_1) - \frac{k_2}{1+k_2^2}(\xi_2\eta_2'-\xi_2'\eta_2) - \dots \end{aligned}$$

gesetzt wird. Da die Größen k_1, k_2, \dots gegen Null konvergieren, so ist T eine vollstetige Form.

Die Rückkehr zu den Variabeln $x'_1, x'_2, \dots, y'_1, y'_2, \dots$ und von diesen zu den ursprünglichen Variabeln $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$, wobei aus T die Form T entsteht, lehrt die Richtigkeit des Hilfssatzes.

Um nunmehr Satz X zu beweisen, bedenken wir daß das Gleichungssystem (93) in Satz X seine Gestalt behält, wenn wir auf die Variabeln x_1, x_2, \dots irgend eine orthogonale Transformation ausführen und zugleich entsprechend die linken Seiten jener Gleichungen orthogonal kombinieren, da dies ja auf eine simultane orthogonale Transformation beider Variablenreihen in $A(x, y)$ hinausläuft. Der Einfachheit halber nehmen wir an, es sei bereits eine solche orthogonale Transformation der Bilinearform $A(x, y)$ ausgeführt, daß die aus $A(x, y)$ entspringende quadratische vollstetige Form $A(x, x)$ nur die Quadrate der Variabeln enthält und demnach in der Gestalt

$$A(x, x) = \alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \dots$$

oder

$$(109) \quad A(x, y) + A(y, x) = 2(\alpha_1 x_1 y_1 + \alpha_2 x_2 y_2 + \dots)$$

erscheint. Da hierin $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ gegen Null konvergierende Größen sind, so gibt es gewiß nur eine endliche Anzahl derselben, die ≤ -1 ausfallen; es sei etwa e eine ganze Zahl, so daß

$$(110) \quad \alpha_{e+p} > -1, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

ausfällt.

Alsdann sondern wir von den Gleichungen (93) in Satz X zunächst die ersten e Gleichungen ab und schreiben die übrigen in der Gestalt:

$$\begin{aligned} (111) \quad & (a_{e+1, e+1} + 1)x_{e+1} + a_{e+1, e+2}x_{e+2} + \dots = y_{e+1}, \\ & a_{e+2, e+1}x_{e+1} + (a_{e+2, e+2} + 1)x_{e+2} + \dots = y_{e+2}, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned}$$

wobei zur Abkürzung

$$\begin{aligned} (112) \quad & y_{e+1} = a_{e+1} - a_{e+1, 1}x_1 - \dots - a_{e+1, e}x_e, \\ & y_{e+2} = a_{e+2} - a_{e+2, 1}x_1 - \dots - a_{e+2, e}x_e, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned}$$

Lösungssystem der homogenen Gleichungen (94) in Satz X ausmachen.

Damit ist Satz X vollständig bewiesen.

Da oben auch der Satz IX über die schiefsymmetrischen Formen lediglich mit Hilfe des Satzes V über die orthogonale Transformation vollstetiger quadratischer Formen ohne irgend eine neue Konvergenzbetrachtung bewiesen worden ist, so ergibt sich, daß auch die Theorie der Gleichungen von der Gestalt (93) und damit überhaupt die Theorie der vollstetigen Bilinearform lediglich auf die Theorie der orthogonalen Transformation vollstetiger quadratischer Formen ohne neue Konvergenzbetrachtungen begründet werden kann — eine bemerkenswerte Tatsache, die der Theorie der vollstetigen Formen von unendlichvielen Variabeln eine wunderbare Durchsichtigkeit und Einheitlichkeit verleiht.

Die Bewegung eines Elektrons unter dem Einflusse einer longitudinal wirkenden Kraft.

Von

Paul Hertz.

Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1906 von Herrn D. Hilbert.

Die Elektronentheorie verdankt unter vielem andern ihre Bedeutung auch dem Umstande, daß sie einen Weg zu einer rein elektromagnetischen Begründung der Mechanik eröffnet. Daher ist es von Wichtigkeit die Bewegungsgesetze der Elektronen einer möglichst eingehenden Betrachtung zu unterwerfen. Nun besteht aber die Mechanik des einzelnen Elektrons in nichts anderm als in der Behandlung der zwei Fragen:

- 1) Welche Kraft ist nötig, um eine gegebene Bewegung zu unterhalten? (oder, in der Sprechweise der gewöhnlichen Mechanik, „hervorzurufen“.)
- 2) Welche Bewegung wird von einer gegebenen Kraft hervorgerufen?

Die erste dieser beiden Fragen ist elementarerer Natur und schließt sich enger an den elektromagnetischen Vorstellungskreis an, in dem die Bewegung gewissermaßen als das prius angesehen wird. Die zweite Frage hingegen erscheint für unsere allgemeine Naturanschauung bedeutungsvoller und nähert sich mehr der Denkweise der alten Mechanik, die sich zur Aufgabe stellt, die zu einer gegebenen Kraft zugehörige Bewegung zu finden. Dabei wird die Lösung des ersten Problems zweckmäßiger Weise der Lösung des zweiten vorangestellt werden müssen, da hier ein ähnliches Verhältnis vorliegt, wie das der Differentialrechnung zur Integralrechnung und der elliptischen Integralen zu den elliptischen Funktionen.

Die erste Frage wurde zuerst für den Fall unendlich kleiner

Beschleunigungen — sogenannter quasistationärer Bewegung — erschöpfend von Herrn M. Abraham¹⁾ behandelt. Die Fortschritte der experimentellen Untersuchungen machten jedoch ein Ueberschreiten der quasistationären Theorie erforderlich. Vom Verfasser der gegenwärtigen Mitteilung wurde ein zwar ganz spezieller, aber nicht quasistationärer Fall behandelt²⁾.

In voller Allgemeinheit indes wurde von Herrn A. Sommerfeld³⁾ eine Lösung der ersten Frage gegeben, in einer Reihe von Arbeiten, auf die wir uns im folgenden durchaus zu beziehen haben.

Hiernach scheint es nun erwünscht, eine möglichst allgemeine Lösung auch der zweiten Frage zu finden. Auf diesem Gebiete liegen bereits Untersuchungen von Herrn G. Herglotz⁴⁾ vor, der kräftefreie Bewegungen behandelt hat. Wir stellen uns dagegen — allerdings unter Beschränkung auf geradlinige Translationsbewegung — die Aufgabe, die von einer beliebig vorgeschriebenen äußern Kraft erzeugte Bewegung zu untersuchen. Auch in der Methode weichen wir von Herrn G. Herglotz ab. Um die Existenz von Lösungen gewöhnlicher Differentialgleichungen zu erweisen, kann man sich dreier Methoden bedienen: der Potenzreihenmethode, der Methode von Cauchy und Lipschitz, und der Methode der successiven Approximation⁵⁾. Auch auf die Funktionalgleichungen der Elektronentheorie lassen sich diese Verfahren übertragen. Während nun Herr G. Herglotz die Potenzreihenmethode benutzt hat, werden wir die Methode der successiven Approximation zur Anwendung bringen, werden aber auch kurz das Cauchy-Lipschitzsche Verfahren besprechen. Daneben geben wir einen Eindeutigkeitsbeweis, der einem von Herrn C. Jordan herrührenden nachgebildet ist. Wir werden den Satz beweisen, daß sich die Bewegung eines Elektrons bei vorgeschriebener Anfangsvorgeschichte⁶⁾ und bei für die Folgezeit vorgeschriebener äußerer longitudinaler Kraft, auf eine und nur eine Weise fortsetzen läßt, wofern nur nicht ein gewisser mit der Anfangsvorgeschichte zusammenhängender Ausdruck verschwindet.

1) M. Abraham, Anm. d. Physik 10. 1903. S. 153 ff.

2) P. Hertz, Physikalische Zeitschrift 5. 1904. S. 109 ff. Untersuchungen über unstetige Bewegungen eines Elektrons, Dissertation 1904, Göttingen.

3) Göttinger Nachrichten 1904, Heft 1, S. 99; Heft 5, S. 363; Heft 3, S. 201.

4) G. Herglotz: Göttinger Nachrichten 1903, Heft 6, S. 1.

5) Alle 3 Methoden sind dargestellt in: E. Picard, traité d'Analyse tome II Chap. XI p. 322 ff.

6) Wir setzen voraus, daß das Elektron früher einmal in Ruhe war.

Eine weitere Einschränkung wird später eingeführt werden.

Die hier erwähnte Singularität verhindert es, daß die äußere Kraft eine gewisse obere Grenze überschreitet. Diese Tatsache, die Herr A. Sommerfeld schon für Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegungen hervorgehoben hat¹⁾, werden wir hier allgemein beweisen. Wir werden ferner zeigen, daß keine dauernde kräftefreie Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegung möglich ist, was Herr Sommerfeld ebenfalls auf Grund numerischer Ausrechnung einer hinreichenden Zahl von Beispielen gefunden hat²⁾.

Wir werden unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise der Annahme räumlicher Ladung zuwenden. Zum Schlusse besprechen wir jedoch kurz auch die Annahme flächenhafter Ladung und vergleichen die dabei obwaltenden Verhältnisse mit den bei Volumenladungen vorliegenden. Es tritt eine Reihe von Unterschieden auf, namentlich in Bezug auf Stetigkeitsfragen. Interesse dürften auch die geradlinigen Translationsschwingungen verdienen, die unter Annahme von Flächenleitung kräftefrei möglich sind. Jede periodische Bewegung mit der Schwingungszeit Elektronendurchmesser dividiert durch Lichtgeschwindigkeit ist kräftefrei.

Wir haben unser Hauptaugenmerk auf die Führung des Existenzbeweises gerichtet. Doch gestatten unsere Methoden auch die numerische Durchrechnung einzelner Fälle.

Daß ein Elektron auf eine bestimmte es antreibende Kraft durch irgend eine Bewegung antworten muß, wird dem Physiker als unzweifelhaft und darum der Untersuchung unwert erscheinen. Indes handelt es sich darum gar nicht; die Frage ist vielmehr, ob diese für unsere Naturanschauung unerläßliche Forderung auch im Gebiete der mathematischen Nachkonstruktion erfüllt ist, und diese daher geeignet ist, die Naturvorgänge zu beschreiben. In der Tat, würden wir in ihr jenes Existenztheorem als nicht im Allgemeinen gültig gefunden haben, so hätten wir daraus nichts über das Verhalten der Elektronen geschlossen, sondern nur, daß ihre bisherige Theorie zum mindesten einer Revision zu unterziehen sei.

Wenden wir uns jetzt der Darstellung der Sommerfeldschen Methode zu. Ueber sie kann hier nur berichtet werden; bezüglich der Beweise muß auf die Arbeiten des Herrn A. Sommerfeld selbst verwiesen werden.

1) Physik. Ztschr. 7, 1906, S. 23; Jahresb. d. d. Math.-Vgg. XV. S. 51.

2) Göttinger Nachrichten, Heft 3, 1905, S. 201.

Vgl. auch P. Hertz, Physik. Zeitschrift 7, 1906. S. 347.

Bei dieser Gelegenheit seien zwei Druckfehler in jener Mitteilung berichtigt: Seite 349 Spalte 1 Z. 14 v. u. lies *BDO* statt *EDO*. Ferner: die Fußnote auf Seite 350 soll zu Seite 349 Spalte 2 Z. 16 v. u. gehören.

§ 1. Berechnung der von einer gegebenen Bewegung erzeugten „innern“ oder der zu ihrer Unterhaltung erforderlichen „äussern“ Kraft.

Dieser Paragraph stellt sich auf den Boden der ersten in der Einleitung erwähnten Fragestellung: die Bewegung des Elektrons ist das Gegebene, die zugehörige Kraft wird gesucht. Die von einem bewegten Elektron erregte Kraft heisst innere Kraft und werde mit K_i bezeichnet. Die Elektronentheorie in ihrer rein elektromagnetischen Gestalt nimmt an, daß ihr gleich aber entgegengesetzt gerichtet die „äußere“, d. i. die auf das Elektron ausgeübte Kraft ist, so daß wir haben

$$1) \quad K = -K_i,$$

wenn K ohne Index die äußere Kraft bezeichnet. Konsequenter Weise sollten wir in den Formeln dieses Paragraphen die Größe K_i bevorzugen, in den späteren, der zweiten Fragestellung entsprechenden dagegen K , doch ziehen wir es der Einfachheit halber vor, uns schon jetzt des Ausdruckes K zu bedienen, der hier zunächst für uns nichts weiter bedeuten möge als $-K_i$.

Wir nehmen dabei das Elektron vorerst als gleichmäßig über sein Volumen geladen an und beschränken uns auf geradlinige rotationsfreie Bewegungen. Ferner gestatten wir uns einige Abweichungen von der Sommerfeldschen Bezeichnungsweise.

Wir führen als Längeneinheit den Radius des Elektrons und als Zeiteinheit die Größe: Elektronenradius dividiert durch Lichtgeschwindigkeit ein. Die Bewegung des Elektrons erfolgt nach Voraussetzung geradlinig und somit wird auch die Kraft in die Bahnrichtung fallen. Wir haben auf der Bahngeraden zwei Richtungen zu unterscheiden und wollen eine davon als Vorzugsrichtung auszeichnen; dann sei K positiv oder negativ, je nachdem die äußere Kraft mit der Vorzugsrichtung gleich oder entgegengesetzt gerichtet ist. Es wird häufig bequem sein als Vorzugsrichtung die Richtung der augenblicklichen Geschwindigkeit zu wählen. Der Ausdruck K läßt sich nun in jedem Augenblicke aus der „Vorgeschichte“ des Elektrons berechnen. Die zu einem bestimmten Augenblicke gehörige Vorgeschichte wollen wir uns durch eine in einer X – Y -Ebene verlaufende Vorgeschichtskurve versinnbildlichen¹⁾. Es soll nämlich x eine Zeit bedeuten, und y die Entfernung die die Lage des Elektronenmittelpunktes vor x Zeiteinheiten von der jetzigen Lage besaß; dabei sei y positiv, wenn die jetzige Lage auf die frühere im Sinne der Vorzugsrichtung folgt, im

1) Vgl. A. Sommerfeld, III, Note, Figur 11 und 12.

andern Falle negativ. Falls wir also die augenblickliche Geschwindigkeitsrichtung zur Vorzugsrichtung machen, so wird die Kurve zunächst einmal in der Halbebene der positiven y verlaufen. Solche Vorgeschichtskurven können in den mannigfachsten Gestalten auftreten: immer werden sie doch der einen Bedingung unterworfen sein, daß jede Parallele zur Y -Achse sie nur einmal schneidet, oder daß ihre Abscissen stets wachsen, weil im andern Falle das Elektron sich gleichzeitig an verschiedenen Punkten befinden müßte. Insbesondere können die Kurven nie in die Halbebene der negativen x eindringen. Sehr wohl können sie dagegen in die Halbebene der negativen y gelangen; solchen Vorgeschichtskurven begegnen wir z. B. bei schwingenden Elektronen.

Von Wichtigkeit ist die Tangente der Kurve. Eine horizontale Tangente — wir denken uns die X -Achse horizontal, die Y -Achse vertikal orientiert — bedeutet Ruhe des Elektrons, eine im Winkel von 45° geneigte die Lichtgeschwindigkeit, und eine vertikale würde unendlich große Geschwindigkeit bedeuten. Letztere ist aber auszuschließen und nur gelegentlich als Grenzfall zuzulassen. Allgemein giebt die Neigung der Tangente durch ihren Tangens die Geschwindigkeit des Elektrons in der Vorzugsrichtung.

Indem wir also die früher vorhandenen Geschwindigkeiten des Elektrons, die Herr Sommerfeld $v_{x,z}$ schreibt, gleich dem Differentialpotienten $\frac{dy}{dx}$ oder y' setzen, können wir die Sommerfeldsche Formel¹⁾ auf die Form bringen:

$$K = m \int \{ A(x, y) + B(x, y) y' \} dx$$

oder

$$2) \quad K = m \int A(x, y) dx + B(x, y) dy.$$

Hier bezeichne m eine von der Ladung des Elektrons abhängige Zahl, es sei nämlich

$$3) \quad m = \frac{3\varepsilon^2}{32\pi},$$

unter ε die Ladung in rationellen Einheiten verstanden. Ferner werde die Integration über die ganze unendliche Vorgeschichtskurve erstreckt, und $A(x, y)$ und $B(x, y)$ seien bekannte Ortsfunktionen in der X — Y -Ebene.

A und B sind aber nicht durch einheitliche analytische Ausdrücke gegeben, vielmehr ergeben sich verschiedene in verschiedenen Teilen der Ebene:

Man denke sich (Figur 1) eine im Winkel von 45° gegen OX geneigte Gerade OA gezogen. Die Linie OA als Vorgeschichts-

1) Göttinger Nachrichten 1904, Heft 5, S. 398, Gl. 64'.

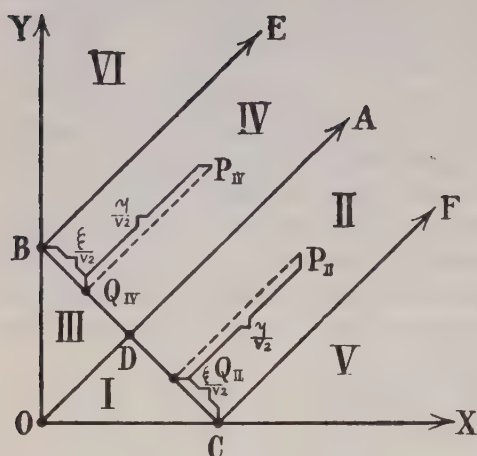


Fig. 1.

kurve würde der stationären Lichtgeschwindigkeitsbewegungen entsprechen. Eine Bewegung die stets mit Unterlichtgeschwindigkeit verlaufen ist, wird durch eine ganz in AOX liegende Kurve dargestellt, eine stets mit Ueberlichtgeschwindigkeit erfolgte Bewegung durch eine Kurve in YOA . Sei ferner $OB = OC = 2$, D der Schnittpunkt von BC und OA , und seien BE und CF parallel OA . Endlich bezeichnen wir

das Gebiet ODC mit I
 das Gebiet $ADCF$ mit II
 das Gebiet BOD mit III
 das Gebiet $EBDA$ mit IV
 das Gebiet XCF mit V
 das Gebiet YBE mit VI.

Dann ist nach der eben erwähnten Formel des Herrn Sommerfeld in V und VI

$$A = B = 0.$$

Dagegen ist, wenn

$$4) \quad f(u) = -\frac{8}{5} + 2u^2 - u^3 + \frac{1}{20}u^5 \quad 1)$$

gesetzt wird, und $f'(u)$ die Ableitung dieser Funktion bezeichnet: in I (Unterlichtgeschwindigkeit; erstes Intervall) ²⁾

$$5) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \frac{1}{y} f'(x+y) - \frac{1}{y^2} f(x+y) \\ \quad + \frac{1}{y} f'(x-y) + \frac{1}{y^2} f(x-y) \\ B = \frac{1}{y} f'(x+y) \\ \quad - \frac{1}{y} f'(x-y) \end{array} \right.$$

1) l. c. S. 377, Gl. 51'.

2) l. c. S. 398, Gl. 64'.

in II (Unterlichtgeschwindigkeitsgebiet, zweites Intervall)

$$6) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{y} f'(x-y) + \frac{1}{y^2} f(x-y) \\ B = -\frac{1}{y} f'(x-y) \end{cases}$$

in III (Ueberlichtgeschwindigkeitsgebiet, erstes Intervall)

$$7) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{y} f'(y+x) - \frac{1}{y^2} f(y+x) \\ \quad - \frac{1}{y} f'(y-x) + \frac{1}{y^2} f(y-x) \\ B = \frac{1}{y} f'(y+x) \\ \quad + \frac{1}{y} f'(y-x) \end{cases}$$

und in IV (Ueberlichtgeschwindigkeitsgebiet, zweites Intervall)

$$8) \quad \begin{cases} A = -\frac{1}{y} f'(y-x) + \frac{1}{y^2} f(y-x) \\ B = \frac{1}{y} f'(y-x). \end{cases}$$

Endlich definieren wir A und B auch für negative y , und zwar durch die Gleichungen

$$9) \quad \begin{cases} A(x, -y) = -A(x, y) \\ B(x, -y) = B(x, y), \end{cases}$$

die aus Symmetriebetrachtungen leicht zu erhalten sind.

Hiermit ist unsere erste Frage allgemein gelöst. Die Kurve mag ganz beliebig verlaufen, immer wird K durch das über die unendliche Kurve erstreckte Integral $\int A dx + B dy$ gegeben. In vielen Fällen, aber nicht immer, wird sich die Integration nur über ein endliches Kurvenstück erstrecken, nämlich dann, wenn die Vorgeschichtskurve in V oder VI eindringt und dort dauernd verbleibt. In diesem Falle können wir sie uns auch als auf BE oder CF endigend vorstellen¹⁾.

Es ist jetzt eine genauere Diskussion der Funktionen A und B erforderlich. Zunächst bemerken wir, daß die durch 4) eingeführte Funktion f samt ihren ersten beiden Ableitungen an der Stelle

1) Ihrer Schreibweise nach beziehen sich die Sommerfeldschen Formeln nur auf diesen Fall.

$u = 2$ verschwindet, daß auf BC der Ausdruck $y + x = 2$ ist, und daß $f'(0) = 0$ ist. Hierauf lehrt eine aufmerksame Betrachtung der Gleichungen 6)–8): Die Funktionen A und B samt ihren ersten Ableitungen nach x und y , sind in der ganzen Viertelebene der positiven x und y , dort wo sie endlich sind, auch stetig. Auf BE und CF verschwinden sie. Wir wollen jetzt A und B in I und III berechnen.

Wir erhalten aus 5), 4), 7)

für I:

$$10) \quad \begin{cases} A = (-4 + 2x^2)y + \frac{2}{5}y^3 \\ B = (8 - 12x + 2x^3) + 2xy^2 \end{cases}$$

und für III:

$$11) \quad \begin{cases} A = \frac{x}{10y^3} \{ (20x^2 - x^4) + (-60 + 10x^2)y^2 + 15y^4 \} \\ B = \frac{1}{2y} \{ (-12x^2 + x^4) + 16y + (-12 + 6x^2)y^2 + y^4 \}. \end{cases}$$

Bei Annäherung an den Punkt O bleiben nach diesen Formeln A und B durchaus endlich und stetig. Dasselbe läßt sich von diesen Funktionen bei Annäherung an C zeigen, was später noch nachgewiesen werden mag. Ferner verhalten sich wegen 9) B , $\frac{\partial A}{\partial y}$, $\frac{\partial B}{\partial x}$ an OX stetig, während sich A , $\frac{\partial A}{\partial x}$, $\frac{\partial B}{\partial y}$ beim Ueberschreiten dieser Linie mit -1 multiplizieren. Nun verschwinden aber nach 10) die letzten drei Größen für $y = 0$, so daß wir den eben ausgesprochenen Stetigkeitssatz so erweitern können: Die Funktionen A und B sind in der ganzen Halbebene der positiven x samt ihren ersten Ableitungen, überall dort wo sie endlich bleiben, stetig; A und B selbst sind in der ganzen Halbebene endlich und stetig.

Schließlich bemerken wir noch daß im Unendlichen A und B unendlich klein werden.

Aus diesen Stetigkeitsverhältnissen zieht man einen wichtigen Schluß. Betrachten wir ein Elektron in zwei benachbarten Zeitpunkten, so können die zugehörigen Vorgeschichtskurven nur sehr wenig von einander abweichen. Aus dem eben Gesagten folgt aber dann weiter, daß sich die zugehörigen K nur sehr wenig von einander unterscheiden werden, so daß wir behaupten dürfen: Bei der Bewegung eines Elektrons verändert sich die Kraft K zeitlich stetig. Auch durch Geschwindigkeitsunstetigkeiten in der Bewegung des Elektrons können keine unstetigen Kräfte hervorgerufen werden; eine Geschwindigkeitsunstetigkeit in der Bahn des Elektrons

bedeutet nämlich nur einen Knick in der Vorgeschichtskurve, durch den unsere Betrachtungen keineswegs ihre Gültigkeit verlieren.

Wird also die äußere Kraft unstetig vorgeschrieben, so läßt sich keine zugehörige Elektronenbewegung auffinden, weder eine stetige noch unstetige. Auf diesen Punkt habe ich bereits in der Physikalischen Zeitschrift aufmerksam gemacht¹⁾.

Wir schließen diesen Paragraphen indem wir drei später wichtig werdende Integrale auswerten, die der Ruhe, der stationären Bewegung mit Lichtgeschwindigkeit und der Bewegung mit unendlich großer Geschwindigkeit entsprechen.

Das längst OX genommene Integral $\int A dx + B dy$ liefert, da hier $dx = 0$ zu setzen ist und A nach 10) $= 0$ ist, den Wert Null:

$$12) \quad K_{OX} = m \cdot \int_{OX} A dx + B dy = 0.$$

Das Integral längs OA genommen, läßt sich schreiben:

$$\int_{Ob} (A + B) dx + \int_{dA} (A + B) dx.$$

Im ersten Integrale erhalten wir übereinstimmend aus 10) und 11), indem wir $x = y$ setzen:

$$A + B = 8 - 16x + \frac{32}{5} x^3.$$

Im zweiten Integrale dagegen ist nach 6) oder 8)

$$A + B = \frac{1}{x^2} f(0) = -\frac{8}{5x^2}.$$

Hieraus erhält man

$$13) \quad K_{OA} = m \int_{OA} A dx + B dy = 0.$$

Endlich ist nach 11)

$$\int_{OY} A dx + B dy = \int_0^{\frac{1}{2}} (8 - 6y + \frac{1}{2} y^3) dy = 6,$$

also

$$14) \quad K_{OY} = m \int_{OY} A dx + B dy = 6m.$$

§ 2. Die E-Funktion.

Wir haben jetzt alle Möglichkeiten von Vorgeschichtskurven berücksichtigt, sind aber noch zu keiner rechten Uebersicht ge-

1) Anm. bei der Korr.: Herr Van der Waals jr. hat diese Bemerkung schon früher in einer Note gemacht, von der ich erst bei der Korrektur der gegenwärtigen Mitteilung Kenntnis hatte: K. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam Dec. 21. 1905. S. 477 ff.

langt. Und doch ist eine solche unumgänglich nötig, wenn spezielle Aufgaben an uns herantreten. Eine wichtige von Herrn A. Sommerfeld aufgeworfene Frage besteht z. B. darin, zu unterscheiden, ob sich ein stets mit Ueberlichtgeschwindigkeit bewegtes Elektron kräftefrei bewegen kann. Auf Grund numerischer Auswertung einer Anzahl von Integralen hat Herr Sommerfeld die Unmöglichkeit dieses Vorkommnisses festgestellt ¹⁾. Hier hat man sich vor einem Mißverständnisse zu hüten: Es ist nicht gemeint, daß niemals eine Elektronenbewegung mit Ueberlichtgeschwindigkeit kräftefrei vor sich gehen könnte — in diesem Umfange wäre der Satz durchaus nicht richtig — sondern nur soviel soll behauptet werden: Hat während der ganzen Vorgeschichte Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegung stattgefunden, so beansprucht die Bewegung in der Gegenwart zu ihrer Aufrechterhaltung eine Kraft. Für diesen Satz wollen wir im folgenden einen exakten Beweis geben.

Vorgeschichten, die durchweg Ueberlichtgeschwindigkeit besitzen, werden durch ganz im Sektor YOA verlaufende Kurven dargestellt. Umgekehrt aber liefert nicht jede in YOA verlaufende Kurve eine reine Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegung. Wenn wir indes allgemein beweisen, daß jede in YOA verlaufende Kurve ein positives K liefert, so gilt dieses Resultat im Besonderen auch von allen reinen Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegungen. Um zu einer Uebersicht über die möglichen Werte von K zu gelangen, fragen wir nach seinen größten und kleinsten Werten, d. h. bedienen uns der Variationsrechnung. Will man das Integral $\int (A + By') dx$ untersuchen, so ist nach Lagrange die Gleichung zu bilden:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial y} (A + By') - \frac{d}{dx} \left[\frac{\partial}{\partial y'} (A + By') \right] \\ &= \frac{\partial A}{\partial y} + y' \frac{\partial B}{\partial y} - \frac{d}{dx} (B) \\ &= \frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x}. \end{aligned}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung setzen wir $= E$:

$$15) \quad E = \frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x},$$

und bezeichnen diese Funktion als E -Funktion, in Erinnerung an

1) Göttinger Nachrichten 1905, Heft 3, S. 216 ff.

die gleichbenannte Weierstrassische Funktion, mit der sie gewisse Analogieen besitzt, ohne jedoch mit ihr identisch zu sein. Wir werden sie bei der Beantwortung einer Reihe von Fragen gebrauchen, und unsere nächste Aufgabe muß daher sein, sie für die ganze X — Y -Ebene aufzustellen und zu diskutieren.

Natürlich erhalten wir wieder für die verschiedenen Teile der Ebene verschiedene analytische Ausdrücke. Nach 5), 7), 15) ist in I)

$$16) \quad E = \frac{4}{3} (10 - 5x^2 - y^2),$$

und in III)

$$17) \quad E = \frac{x}{5y^3} \{(-20x^2 + x^4) + (60 - 10x^2)y^2 - 15y^4\}.$$

Zur Berechnung der E -Funktion in II empfiehlt sich eine Variabelntransformation. Sei (Fig. 1) P_{II} ein Punkt in II, Q_{II} der Fußpunkt des von P_{II} auf CD gefällten Lotes. Wir wollen CQ_{II} mit

$\frac{\xi}{\sqrt{2}}$ und $P_{II}Q_{II}$ mit $\frac{\eta}{\sqrt{2}}$ bezeichnen, so daß wir haben:

$$18) \quad \begin{cases} x = 2 - \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{2}\eta \\ y = \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{2}\eta \\ x - y = 2 - \xi \\ d\xi = dy - dx \\ d\eta = dy + dx, \end{cases}$$

und ξ kann hier von 0 bis 2, η von 0 bis ∞ variieren.

Setzen wir dann noch

$$19) \quad \begin{cases} f(2+h) = \psi(h) \\ f'(2+h) = \psi'(h) \end{cases}$$

wo

$$20) \quad \psi(h) = h^3 + \frac{1}{2}h^4 + \frac{1}{20}h^5$$

für $h = 0$ dreifach verschwindet, so schreiben sich die Gleichungen 6)

$$21) \quad \begin{cases} A = \frac{2\psi'(-\xi)}{(\xi + \eta)} + \frac{4\psi(-\xi)}{(\xi + \eta)^2} \\ B = \frac{-2\psi'(-\xi)}{(\xi + \eta)}. \end{cases}$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen und mit 20) holt man sehr leicht den auf Seite 236 versprochenen Nachweis nach, daß A und B bei

Annäherung an den Punkt C endlich bleiben. Ferner ist nach 15) und 18)

$$E = \frac{\partial(A+B)}{\partial\xi} + \frac{\partial(A-B)}{\partial\eta}$$

also nach 21)

$$22) \quad = \frac{-8}{(\xi+\eta)^3} \{(\xi+\eta)\psi'(-\xi) + 2\psi(-\xi)\},$$

oder nach 20)

$$23) \quad E = \frac{-2\xi^2}{5(\xi+\eta)^3} \left\{ (60 - 40\xi + 5\xi^2)\eta + (20\xi - 20\xi^2 + 3\xi^3) \right\}.$$

In entsprechender Weise berechnen wir E für das Gebiet IV. Hier bedienen wir uns eines ganz ähnlichen Koordinatensystemes. Es sei gestattet, auch diese neuen Koordinaten ξ und η zu nennen, da eine Verwechslung nicht zu befürchten ist. Sei P_{IV} ein Punkt in IV und Q_{IV} der Fußpunkt des von ihm auf BD gefällten Lotes. Dann möge die Strecke $BQ_{IV} = \frac{\xi}{\sqrt{2}}$, $P_{IV}Q_{IV} = \frac{\eta}{\sqrt{2}}$ gesetzt werden, oder analytisch:

$$24) \quad \begin{cases} x = \frac{1}{2}\eta + \frac{1}{2}\xi \\ y = 2 + \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{2}\xi \\ y - x = 2 - \xi \\ d\xi = dx - dy \\ d\eta = dx + dy. \end{cases}$$

Wieder kann ξ von 0 bis 2, η von 0 bis ∞ variieren.

Es ist nun nach 8) und 19)

$$25) \quad \begin{cases} A = \frac{-2\psi'(-\xi)}{(4+\eta-\xi)} + \frac{4\psi(-\xi)}{(4+\eta-\xi)^2} \\ B = \frac{2\psi'(-\xi)}{(4+\eta-\xi)}. \end{cases}$$

Ferner ist nach 15) und 24)

$$E = \frac{\partial(A-B)}{\partial\eta} - \frac{\partial(A+B)}{\partial\xi},$$

also nach 25)

$$26) \quad E = \frac{8}{(4+\eta-\xi)^3} \{ (4+\eta-\xi)\psi'(-\xi) - 2\psi(-\xi) \},$$

oder nach 20)

$$27) \quad E = \frac{2\xi^2}{5(4+\eta-\xi)^3} \left\{ (60-40\xi+5\xi^2)\eta \right. \\ \left. + (240-180\xi+40\xi^2-3\xi^3) \right\}.$$

Für die Halbebene der negativen y gilt schließlich nach 9)

$$28) \quad E(x, -y) = E(x, y),$$

d. h. die E -Funktion nimmt in der Halbebene der negativen y dieselben Werte an, wie an den zur X -Achse spiegelbildlich gelegenen Punkten.

Stellen wir noch einmal die Formeln für die E -Funktion zusammen. Wir haben

in I)

$$16) \quad E = \frac{1}{5}(10-5x^2-y^2)$$

in II)

$$23) \quad E = \frac{-2\xi^2}{5(\xi+\eta)^3} \left\{ (60-40\xi+5\xi^2)\eta \right. \\ \left. + (20\xi-20\xi^2+3\xi^3) \right\},$$

wo

$$18) \quad \begin{aligned} \xi &= 2+y-x \\ \eta &= -2+y+x \end{aligned}$$

ist,

in III)

$$17) \quad E = \frac{x}{5y^3} \{ (-20x^2+x^4) + (60-10x^2)y^2 - 15y^4 \}$$

in IV)

$$27) \quad E = \frac{2\xi^2}{5(4+\eta-\xi)^3} \left\{ (60-40\xi+5\xi^2)\eta \right. \\ \left. + (240-180\xi+40\xi^2-3\xi^3) \right\},$$

wo

$$24) \quad \begin{aligned} \xi &= 2+x-y \\ \eta &= -2+x+y \end{aligned}$$

ist,

in V und VI)

$$E = 0$$

und schließlich

$$28) \quad E(x, -y) = E(x, y).$$

Die so definierte E -Funktion ist in der ganzen Ebene endlich. Dagegen besitzt sie in den Punkten O und C Unbestimmtheitsstellen, bleibt jedoch bei Annäherung an diese Punkte unter einer obern Grenze. Dies folgt für III) aus der Ungleichung $\frac{x}{y} \leq 1$; was II betrifft, so beachten wir, daß hier die

Funktionen $\frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3}$ und $\frac{\xi^3}{(\xi + \eta)^3}$ unter einer obern Grenze bleiben.

Um das z. B. für $\frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3}$ zu zeigen, bilde man den reziproken

Wert $\frac{1}{\xi^2 \eta} (\xi + \eta)^3 = \frac{\xi}{\eta} + 3 + 3\left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{-1} + \left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{-2}$, der für positive ξ

und η stets > 3 ist, woraus folgt, daß $\frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3}$ selbst $< \frac{1}{3}$ ist. Hier-

nach lehrt die Betrachtung von 17) und 23) daß die E -Funktion bei Annäherung an O und C unter einer obern Grenze bleibt.

Zieh'n wir jetzt noch den auf Seite 236 ausgesprochenen Stetigkeitssatz über A, B und ihre ersten Ableitungen heran, und berücksichtigen wir die Definition der E -Funktion durch 15), so können wir behaupten:

Die E -Funktion ist eine in der ganzen Halbebene der positiven x definierte stetige Funktion der Variabeln x und y , die nur für die Punkte $0,0$ und $2,0$ (O und C) unbestimmt wird, ohne jedoch dort unendlich zu werden. Auf den Geraden BE und CF verschwindet sie.

Es kommt uns nun noch auf das Vorzeichen der E -Funktion an. Untersuchen wir es zunächst für das Dreieck III. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer von 17) ist für endliche y und für kleine x sicher positiv. Können wir daher zeigen, daß die durch Nullsetzung dieser Klammer dargestellte Kurve außerhalb des Dreieckes III fällt, so ist damit gezeigt, daß die E -Funktion in III durchweg positiv ist. Untersuchen wir also die Kurve

$$(-20x^2 + x^4) + (60 - 10x^2)y^2 - 15y^4 = 0$$

oder

$$y = \sqrt{\frac{1}{15}} \cdot \sqrt{30 - 5x^2 \pm \sqrt{900 - 600x^2 + 40x^4}}.$$

In der Nähe des Punktes $x = 0$ erhalten wir die beiden Entwicklungen

$$y = (\sqrt{\frac{1}{3}})x + \dots$$

und

$$y = 2 - \frac{1}{4}x^2 + \dots$$

Der durch O gehende Ast dieser Kurve läuft demnach, weil in O der Tangens seiner Tangente $= \sqrt{\frac{1}{3}}$ ist, zunächst in I, der durch B gehende Ast wegen der Horizontalität seiner Tangente in B zunächst in IV. Ferner überzeugt man sich leicht, dass beide Kurvenäste im Intervalle $x = 0$ bis $x = 1$ reell sind. In III

könnte die Kurve daher nur eintreten, wenn sie einen Schnittpunkt entweder mit OD oder BD gemeinsam hätte außer O . Beides ist nicht der Fall. Ihr Schnittpunkt mit der Geraden $y = x$ bestimmt sich nämlich aus der Gleichung $40x^3 - 24x^4 = 0$, die offenbar keine positive Wurzel unter 1 besitzt, und setzen wir in die Gleichung unserer Kurve $y = 2 - x$, so erhalten wir:

$$240x - 360x^2 + 160x^3 - 24x^4 = 0,$$

oder

$$3x^3 - 20x^2 + 45x - 30 = 0.$$

Auch diese Gleichung besitzt, wovon man sich mittels des Budan-Fourierschen Satzes¹⁾ leicht überzeugen kann, keine Wurzel zwischen 0 und 1. Somit verschwindet die E -Funktion im ganzen Innern von III nicht, und muß, da wir sie für kleine x als positiv erkannt haben, in III durchweg positiv sein.

Wenden wir uns jetzt IV zu. Für kleine ξ ist nach 27) E sicher positiv. Untersuchen wir also noch die durch Nullsetzen der geschweiften Klammer von 27) bezeichnete Kurve:

$$(60 - 40\xi + 5\xi^2)\eta + (240 - 180\xi + 40\xi^2 - 3\xi^3) = 0.$$

Denken wir uns nach dieser Gleichung η als Funktion von ξ gegeben. Für $\xi = 0$ wird $\eta = -\frac{240}{60} = -4$, also negativ. Lassen wir ξ von 0 bis 2 wachsen, so kann η nur positiv werden, wenn vorher einer der beiden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} 60 - 40\xi + 5\xi^2, \\ 240 - 180\xi + 40\xi^2 - 3\xi^3 \end{aligned}$$

verschwindet. Nun belehrt uns wieder der Budansche Satz darüber, daß der zweite dieser Ausdrücke im Intervalle $\xi = 0$ bis $\xi = 2$ nicht verschwindet. Der erste Ausdruck dagegen verschwindet für $\xi = 2$ und $\xi = 6$, also nicht vor $\xi = 2$. Mithin verläuft die Kurve, wenigstens für $\xi < 2$, außerhalb von IV, und da für kleine positive ξ jedenfalls E positiv ist, so muß E auch im ganzen Gebiete IV, solange $\xi < 2$ ist, positiv sein. Aber auch für $\xi = 2$ ist E in IV positiv, wie wir durch direktes Einsetzen $\xi = 2$ in 27) nachweisen. Fassen wir also zusammen, was wir über das Verhalten der E -Funktion im Gebiete $EBOA$ wissen:

Die E -Funktion ist im ganzen Gebiete $EBOA$ endlich und stetig, ausgenommen in O , wo sie unbestimmt

1) Vgl. z. B. H. Weber, Algebra I, S. 341.

wird, ohne jedoch unendlich zu werden. Am Rande EBO , mit Ausschluss des Punktes O verschwindet sie. In allen andern Punkten des Gebietes ist sie positiv.

Die Bestimmung des Vorzeichens der E -Funktion in $AOCF$ ist für uns von geringerer Bedeutung. Ohne nähere Rechnungsausführung sei daher nur mitgeteilt, daß dieses Gebiet in zwei Teile zerfällt, die verschiedene Vorzeichen der E -Funktion besitzen. Diese Teile werden durch eine Grenzkurve $E = 0$ getrennt, und jede O mit einem Punkte von CF verbindende Kurve muß jene Grenzkurve mindestens einmal schneiden. Der positive Teil ist natürlich der $EBOA$ anliegende.

§ 3. Unmöglichkeit der dauernden kräftefreien Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegung; obere Grenze der Kraft.

Die bisher gewonnenen Resultate setzen uns in den Stand die Frage nach der Möglichkeit der kräftefreien Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegung ohne weitere

Rechnung zu entscheiden. Betrachten wir zunächst (Fig. 2) zwei ganz in $EBOA$ verlaufende Kurvenstücke c_1 und c_2 , die im selben Punkte S endigen, und sei c_2 ganz rechts von c_1 gelegen. Untersuchen wir jetzt die Differenz der Integrale längs c_1 und c_2 :

$$\int_{Oc_2S} Adx + Bdy \\ - \int_{Oc_1S} Adx + Bdy.$$

Wir können sie offenbar durch ein längs der geschlossenen

Kurve Oc_2Sc_1O genommenes Integral ersetzen, und dieses läßt sich nach dem Stokesschen Satze in das Flächenintegral

$$- \int \left(\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x} \right) do$$

umformen, wo do das Flächendifferential bedeutet, und die Integration über den von den Kurven umschlossenen Flächenraum zu erstrecken ist. Da nun dieses Integral, das wir auch

$$- \int E do$$

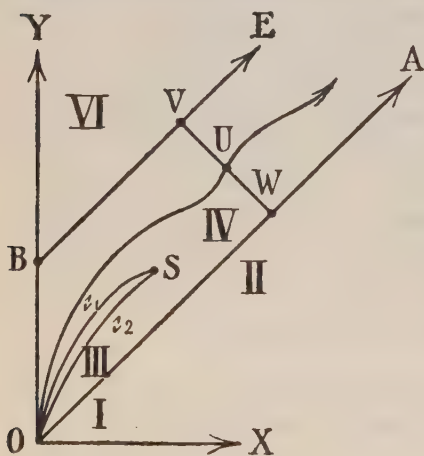


Fig. 2.

schreiben können, nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen negativ ist, so folgt der allgemeine Satz: Von zwei in $EBOA$ verlaufenden Kurven, die ohne sich sonst zu schneiden, O mit ein und demselben Punkte dieses Gebietes verbinden, liefert die rechts liegende ein kleineres Integral

$$\int A dx + B dy.$$

Betrachten wir jetzt eine ganz in YOA verlaufende Vorgesichtskurve.

Wir ersetzen sie zunächst durch eine ganz in $EBOA$ verlaufende unendliche Kurve, indem wir, sollte sie in VI eindringen, durch ein geradliniges längs BE laufendes Stück ersetzen, das sich entweder unendlich weit erstreckt, wenn nämlich die gegebene Kurve in VI verbleibt, oder nur bis zum nächsten Schnittpunkt läuft, wenn die gegebene Kurve wieder in IV eintritt. Entsprechend ist zu verfahren, wenn die Kurve die Grenze BE noch öfter schneidet. Durch diese Ersetzung kann jedenfalls nach dem, was wir über die Funktionen A und B wissen, der Wert des Integrales $\int A dx + B dy$ nicht geändert werden. Betrachten wir also jetzt eine unendliche in $EBOA$ verlaufende Kurve, von der wir noch voraussetzen wollen, daß sie von den Rändern OBE und OA verschieden ist. Sei U ein variabler Punkt auf der Kurve, UV das Lot von U auf BE und UW das Lot von U auf OA . Die Strecken UV und UW können auch Null werden. Wir wenden dann auf die zwei durch U gehenden Kurven $OBVU$, OU , und auf die zwei durch W gehenden Kurven OUW , OW den eben bewiesenen Satz an, und haben

$$\int_{OU} A dx + B dy < \int_{OBV} A dx + B dy + \int_{VU} A dx + B dy$$

$$\int_{OW} A dx + B dy < \int_{OU} A dx + B dy + \int_{UW} A dx + B dy$$

oder

$$\begin{aligned} \int_{OW} A dx + B dy - \int_{UW} A dx + B dy &< \int_{OU} A dx + B dy \\ &< \int_{OBV} A dx + B dy + \int_{VU} A dx + B dy. \end{aligned}$$

Diese Ungleichungen schließen das Gleichheitszeichen aus, selbst dann, wenn U mit W oder U mit V zusammenfällt. Rücken wir mit U immer weiter hinaus, so rücken auch V und W ins Unendliche. Dabei nähern sich $\int_{OW} A dx + B dy$ und $\int_{OBV} A dx + B dy$ den endlichen Grenzwerten $\int_{OA} A dx + B dy$ und $\int_{OBE} A dx + B dy$ d. i. nach

13) und 14) den Werten 0 und 6, ferner streben $\int_{uw} A dx + B dy$ und $\int_{vu} A dx + B dy$ gegen Null, da A und B im Unendlichen unendlich klein werden. Hieraus folgt aber, daß $\int_{ou} A dx + B dy$ nicht über alle Grenzen wachsen kann, vielmehr muß

$$0 < \text{Lim} \int_{ou} A dx + B dy < 6$$

sein ¹⁾ unter Ausschluß des Gleichheitszeichens.

Wir haben hiermit den Satz bewiesen: Der einer dauernden Ueberlichtgeschwindigkeit zukommende Kraftwert K ist positiv und kleiner als $6m$. Herrschte also in der ganzen Vorgeschichte der Bewegung Ueberlichtgeschwindigkeit, so kann die Bewegung in der Jetztzeit nicht kräftefrei von statten gehn. Hieraus folgt aber keineswegs, daß stets, wenn Ueberlichtgeschwindigkeit vorhanden ist, zur Aufrechterhaltung dieser Bewegung eine Kraft erforderlich wäre. Es giebt vielmehr sehr wohl Vorgeschichtskurven die anfangs in III verlaufen, dann in I eindringen und ein verschwindendes K liefern ²⁾. Als obere Grenze für die möglichen Kräfte fanden wir $6m$ oder nach 3)

$$\frac{9\epsilon^2}{16\pi}.$$

In dieser Angabe ist nicht die Abhängigkeit vom Elektronenradius ausgedrückt, was daher rührt, daß wir ihm die Größe 1 zugeschrieben haben. Benutzen wir gewöhnliche Längeneinheiten, und setzen den Radius = a , so erhalten wir als obere Grenze der Kraft

$$\frac{9\epsilon^2}{16\pi a^2} \quad ^3).$$

Diese Grenze ist indes nur für den Fall abgeleitet, daß man die Kurven auf das Ueberlichtgeschwindigkeitsgebiet beschränkt. Es entsteht nun die Frage, ob auch unter Aufhebung dieser Beschränkung für die Gesamtheit aller in der X — Y -Ebene verlaufenden Kurven eine solche Grenze existiert. Diese Frage ist offenbar sofort entschieden, wenn man gezeigt hat, daß das Integral der E -Funktion, genommen über die ganze unendliche X — Y -Ebene, absolut kon-

1) Daß wirklich ein Limes vorhanden ist, kann durch ganz ähnliche Betrachtungen erwiesen werden.

2) Weil in I nämlich E auch negativ werden kann. Uebrigens darf die Theorie das Vorkommen kräftefreier Ueberlichtgeschwindigkeitsbewegungen in der Natur auch schon deshalb noch nicht abweisen, weil sie bisher nur Flächenladung und gleichförmige Volumenladung untersucht hat.

3) A. Sommerfeld, zweite Note, S. 402. K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam Dec. 21, 1904, S. 366.

vergiert, d. h. daß ihr absoluter Betrag über die ganze Ebene integriert einen konvergenten Grenzwert liefert. Und das ist in der Tat der Fall. Zunächst erinnern wir uns daran, daß die E -Funktion, wenn sie auch zwei Unbestimmtheitsstellen besitzt, doch in der ganzen Ebene endlich bleibt. Betrachten wir weiter 23) und 27) so sehn wir daß alles auf die Abschätzung der Integrale

$$\int_0^2 d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3}, \quad \int_0^2 d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi^3}{(\xi + \eta)^3}$$

$$\int_0^2 d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi^3}{(4 + \eta - \xi)^3} \text{ und } \int_0^2 d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi^2 \eta}{(4 + \eta - \xi)^3} \text{ ankommt.}$$

Es mag genügen das erste dieser Integrale auszuwerten. Das Integral $\int_0^\infty \frac{\eta}{(\xi + \eta)^3} d\eta$ geht durch die Substitution $\xi + \eta = \alpha$ über in

$$\int_\xi^\infty \frac{\alpha - \xi}{\alpha^3} d\alpha = \left[-\frac{1}{\alpha} + \frac{\xi}{2\alpha^2} \right]_\xi^\infty = \frac{1}{2\xi}.$$

Also ist

$$\int_0^2 d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3} = \frac{1}{2} \int_0^2 \xi d\xi = \frac{1}{4}.$$

Aehnlich bestätigt man die Endlichkeit der drei andern Integrale, und hieraus folgt sofort, daß das Integral $\int |E| do$ über den ganzen Definitionsbereich erstreckt, einen Grenzwert besitzt. Dieser Grenzwert, mit m multipliziert, kann aber von keinem der Integrale $K = m \int A dx + B dy$ überschritten werden, wie man leicht unter Anwendung des Stokesschen Satzes, aus 13) und dem Umstande schließt, daß A und B im Unendlichen verschwinden. Also muß die Gesamtheit der Integrale $K = m \int A dx + B dy$ eine obere Grenze besitzen. Damit ist aber die obere Grenze selbst noch nicht bestimmt. Wir wissen nur, daß sie kleiner als $\int |E| do$ sein muß und größer oder gleich $6m$. Um sie genau zu bestimmen, hätte man alle möglichen Maximalkurven aufzustellen. Eine solche Maximalkurve kann nur aus Teilen bestehen, auf denen $E = 0$ ist, oder die vertikal verlaufen. Wäre nämlich an einer Stelle weder $E = 0$, noch die Kurve senkrecht, so könnte man das Kurvenintegral sowohl vergrößern als auch verkleinern, indem man die Kurve nach der einen oder andern Seite ausbauchte; wir hätten also kein Extremum. Eine solche Ausbauchung nach beiden Seiten ist an senkrechten Stellen nicht möglich, wegen der Neben-

bedingung, die stets wachsende Abscissen fordert, so daß die Extremalkurven auch solche senkrechte Stücke enthalten können, wo E nicht $= 0$ ist. Solcher Extremalkurven gibt es nun eine große Mannigfaltigkeit, und unter ihnen hätte man die Kurve zu suchen, welche die absolut größte Kraft liefert. Hierauf wollen wir jedoch verzichten. Soviel haben wir aber bereits festgestellt, daß eine obere Grenze vorhanden ist. Würde man die wirkende Kraft diesen Wert übersteigen lassen können, so würde ihr keine Bewegung des Elektrons entsprechen, weder eine mit Ueberlichtgeschwindigkeit noch mit Unterlichtgeschwindigkeit. Es bleibt nur der Ausweg übrig, anzunehmen, daß solche Kräfte auf keine Weise erzeugt werden können.

§ 4. Zeitliche Aenderung der Kraft; Kraftanstieg.

Nachdem wir den Ausdruck für die Kraft, die in einem bestimmten Zeitpunkt wirkt, aufgestellt haben, fassen wir jetzt die Veränderung der Kraft während einer Reihe von Zeitmomenten ins Auge. Bei diesen Betrachtungen werden wir uns einer Umformung des Ausdruckes für die Kraft bedienen. Beschränken wir uns der größeren Einfachheit halber auf solche Bewegungen, bei denen früher einmal dauernd Ruhe geherrscht hat, so daß alle in Betracht kommenden Vorgeschichtskurven mit einem horizontalen Aste endigen werden. Dann haben wir nach 2), 12), 15) unter Benutzung des Stokeschen Satzes

$$29) \quad K = m \int E do,$$

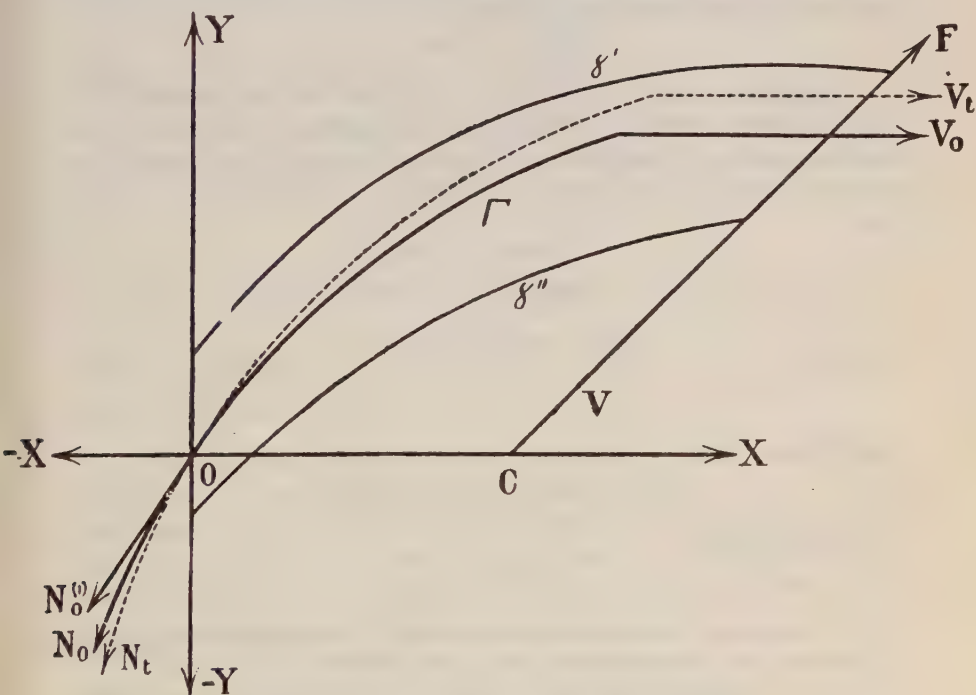
wo do ein Flächendifferential bedeutet, und die Integration über den ganzen unendlichen Raum zwischen der X -Achse und der Vorgeschichtskurve zu erstrecken ist resp. über den endlichen Teil, der nicht zum Gebiete V oder dessen Spiegelbild an OX gehört. In der Halbebene des negativen y hat man das Flächendifferential do negativ anzusetzen.

Zweitens müssen wir einige neue Festsetzungen treffen und neue geometrische Vorstellungen einführen. Denn während wir bisher nur einen festen Zeitpunkt und die dazu gehörige Vorgeschichte zu betrachten hatten, sollen wir uns jetzt eine Folge solcher Zeitpunkte vorstellen und zu jedem die Vorgeschichte konstruieren.

Folgendes sei unsere analytische Darstellung: Unter $t=0$ verstehn wir einen bevorzugten Zeitmoment; ein positiver Wert von t bedeute einen auf diesen Moment nach t Zeiteinheiten folgenden

Zeitpunkt, und für jeden Zeitpunkt t denken wir uns die Vorgeschichtsfunktion gegeben, die bestimmt, welche Entfernung y das Elektron vor x Zeiteinheiten — also zur Zeit $t-x$ — von der zur Zeit t eingenommenen Lage besaß. Und geometrisch: Zur Zeit 0 ist eine durch O gehende Vorgeschichtskurve gegeben, die V_0 heißen möge. Diese Kurve ändert mit der Zeit ihre Gestalt und geht stetig in immer neue durch O gehende Kurven über. Die zur Zeit t gehörige Kurve möge V_t heißen.

Gibt es nun nicht ein einfaches geometrisches Gesetz nach dem die Kurve V_0 in die Kurven V_t übergeht? Ein solches ist in der Tat nicht schwer aufzufinden. Wir müssen hierzu die auf die Zeit 0 folgende Bewegung ebenfalls durch eine Kurve darstellen, welche die Nachgeschichtskurve heißen und mit N_0 bezeichnet werden möge (vgl. Fig. 3). Diese Kurve wird zweckmäßig in die Halbebene der negativen x eingezeichnet werden; das der Abscisse $x = -|x|$ zugehörige y bedeutet die Entfernung die der Elektronenmittelpunkt $|x|$ Zeiteinheiten später von seiner gegenwärtigen Lage besitzen wird. Diese Kurve N_0 bildet die nach rückwärts gerichtete Fortsetzung der Kurve V_0 ; N_0 und V_0 zusammen als



Figur 3.

ein Gebilde mögen C_0 heißen. Entsprechend werden N_i und C_i definiert. Nun gewinnt man die C_i aus C_0 durch einen einfachen geometrischen Prozeß, den wir als das Hindurchschieben oder Hindurchgleiten durch O bezeichnen wollen. Wir denken uns nämlich C_0 als starres Gebilde und verschieben es translatorisch so, daß es stets durch O hindurchgeht, und seine Translationsrichtung in jedem Augenblicke mit der Richtung seiner Tangente in O übereinstimmt¹⁾. Man sieht leicht, daß es gerade dieser Prozeß ist, der die C_0 in die successiven C_i überführt. Endlich wird jede C_i durch die Vertikale in O in die rechts befindliche V_i und die links befindliche N_i zerschnitten²⁾.

Diese Ueberlegungen verbinden wir mit der Formel 29). Dadurch gelangen wir zu einem Ausdrucke für den Differentialquotienten der Kraft nach der Zeit: $\frac{dK}{dt}$, den wir kurz K' schreiben und als Kraftanstieg bezeichnen.

Betrachten wir nämlich die beiden zu den benachbarten Zeiten 0 und δt gehörigen benachbarten Kurven V_0 und $V_{\delta t}$. Die Differenz der beiden ihnen entsprechenden K , die Größe δK läßt sich nach 29) durch ein Flächenintegral über den schmalen zwischen ihnen gelegenen Raum ausdrücken:

$$\delta K = m \int E \delta y \, dx.$$

Bezeichnet nun v_0 die zur Zeit 0 vorhandene Geschwindigkeit des Elektrons, oder die Neigung der Tangente der Kurve V_0 im Punkte $x = 0$, so ist klar, daß $V_{\delta t}$ aus V_0 durch eine Translation nach oben um $v_0 \delta t$ und nach rechts um δt entstanden ist. Es ist also

$$\delta y = v_0 \delta t - y' \delta t,$$

wo y resp. $y + \delta y$ die Ordinate von V_0 resp. $V_{\delta t}$ bedeutet, also

$$\delta K = m \int E (v_0 - y') \delta t \, dx$$

und daher:

$$K' = m \int_{v_0} E (v_0 - y') \, dx$$

oder auch

$$30) \quad K' = m [v_0 \int_{v_0} E \, dx - \int_{v_0} E \, dy].$$

Wir setzen nun

$$31) \quad \int_{v_0} E \, dx = \alpha_0$$

1) Mechanisch: ein aus zwei sehr nahen Schienen bestehendes Gebilde gleitet translatorisch, nie rotatorisch über einen dazwischen befindlichen festen Stift.

2) Man hätte natürlich auch die Kurve fest lassen und das Koordinatensystem an ihr entlang gleiten lassen können.

$$32) \quad -\int_{V_0} E dy = b_0$$

und können dann auch schreiben

$$33) \quad K' = m[a_0 v_0 + b_0].$$

Die Integrationen in 31) und 32) sind über die Kurve V_0 zu erstrecken, und 33) liefert dann den Kraftanstieg zur Zeit 0. Will man $K'(t)$, den Kraftanstieg zur Zeit t , erhalten, so muß man natürlich über die Kurve V_t integrieren. Wir werden also setzen:

$$34) \quad \int_{V_t} E dx = a(t)$$

$$35) \quad -\int_{V_t} E dy = b(t)$$

$$36) \quad K'(t) = m[a(t) v(t) + b(t)].$$

Wir wollen nun unsere Kurvenintegrale wieder in Flächenintegrale verwandeln. Berechnen wir das über die X -Achse genommene Integral $\int E dx$ so erhalten wir nach 16) den Wert $\frac{16}{3}$, und finden daher unter Benutzung des Stokesschen Satzes, der in diesem Falle auf eine einfache Integration hinauskommt,

$$37) \quad a_0 = \frac{16}{3} + \int_{V_0, OX} \frac{\partial E}{\partial y} do$$

$$38) \quad b_0 = \int_{V_0, OX} \frac{\partial E}{\partial x} do,$$

wobei die Integrationen über den von den Kurven V_0 und OX umschlossenen Flächenraum zu erstrecken sind, und entsprechend

$$39) \quad a(t) = \frac{16}{3} + \int_{V_t, OX} \frac{\partial E}{\partial y} do$$

$$40) \quad b(t) = \int_{V_t, OX} \frac{\partial E}{\partial x} do.$$

Diese Formeln nötigen uns zu einer Diskussion der beiden Funktionen $\frac{\partial E}{\partial x}$ und $\frac{\partial E}{\partial y}$.

Wir beginnen damit zu zeigen, daß diese Funktionen, überall dort, wo sie endlich sind, auch stetig sind. Für die Grenzen zwischen II und V und zwischen IV und VI folgt das aus 22) und 26), da nach 20) ψ an der Stelle 0 dreifach verschwindet. Um die Stetigkeit an der Grenze von II und IV zu erweisen, muß gezeigt werden, daß $\frac{\partial E}{\partial \eta}$ beim Ueberschreiten von DA stetig bleibt, $\frac{\partial E}{\partial \xi}$ aber auf beiden Seiten gleich, doch von entgegengesetzten Vor-

zeichen ist (weil ξ in II und IV nach verschiedenen Richtungen gerechnet wird). Auch das bestätigen die Gleichungen 22) und 26), wenn man noch bedenkt, daß $\psi'(-2) = 0$ ist. Aus 5)–8) erkennt man, daß beim Ueberschreiten von BC [wenn man von der Innenseite des Dreiecks OBC kommt], in dem Ausdrucke der E -Funktion der Summand

$$-\frac{2}{y^3} f'(x+y) + \frac{2}{y^3} f(x+y)$$

verloren geht. Hieraus, und aus $f(2) = f'(2) = f''(2) = 0$ erkennt man die Stetigkeit der Funktionen $\frac{\partial E}{\partial x}$ und $\frac{\partial E}{\partial y}$ an BC , und in ganz ähnlicher Weise folgt ihre Stetigkeit an OD . Endlich kann auch an OX kein Sprung stattfinden, wie sich aus 16) und 28) ergibt. Wir haben also gefunden, daß die Funktionen $\frac{\partial E}{\partial x}$ und $\frac{\partial E}{\partial y}$ überall dort, wo sie endlich sind, auch stetig sind.

Ein Unendlichwerden dieser Funktionen ist nur an den Punkten O und C möglich. Wir haben in O und zwar in III nach 17)

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{1}{5y^3} \{(-60x^2 + 5x^4) + (60 - 30x^2)y^2 - 15y^4\}$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial y} = \frac{x}{5y^4} \{(60x^2 - 3x^4) + (-60 + 10x^2)y^2 - 15y^4\}.$$

Es sind also $\frac{\partial E}{\partial x}$ und $\frac{\partial E}{\partial y}$ in O nicht endlich, dagegen bleiben die Funktionen $x \cdot \frac{\partial E}{\partial x}$ und $x \cdot \frac{\partial E}{\partial y}$ um O herum unter einer obern Grenze.

Ähnliches gilt für die Umgebung von C . Bilden wir nach 23) $\frac{\partial E}{\partial \xi}$ und $\frac{\partial E}{\partial \eta}$. Die hierin auftretenden bei C unendlich werdenden Summanden sind — abgesehen von stetigen Faktoren, mit denen sie multipliziert sind —:

$$\frac{\xi^3}{(\xi + \eta)^4}, \frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^4}, \frac{\xi^2}{(\xi + \eta)^3}, \frac{\xi \eta}{(\xi + \eta)^3}.$$

Setzen wir nun

$$41) \quad \bar{x} = x - 2$$

und untersuchen die Funktionen

$$\bar{x} \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}, y \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}, \bar{x} \frac{\partial E}{\partial y}, y \frac{\partial E}{\partial y}.$$

Diese enthalten, wenn man die Umrechnung nach 18) vornimmt, die Summanden:

$$\frac{\xi^4}{(\xi + \eta)^4}, \frac{\xi^3 \eta}{(\xi + \eta)^4}, \frac{\xi^2 \eta^2}{(\xi + \eta)^4}, \frac{\xi^3}{(\xi + \eta)^3}, \frac{\xi^2 \eta}{(\xi + \eta)^3}, \frac{\xi \eta^2}{(\xi + \eta)^3},$$

jeden noch mit einer stetig bleibenden Funktion multipliziert. Alle diese Funktionen bleiben für positive ξ, η durchaus endlich, wie wir das auf $\frac{\xi^3}{(\xi + \eta)^3}$ bereits auf Seite 242 gesehen haben, und wie wir das von den andern Funktionen in genau entsprechender Weise zeigen mögen. Somit besitzen die Funktionen

$$\bar{x} \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}, y \frac{\partial E}{\partial \bar{x}}, \bar{x} \frac{\partial E}{\partial y}, y \frac{\partial E}{\partial y}$$

in der Nähe von C eine obere Grenze.

Sei nun um O herum $\frac{g}{\sqrt{2}}$ größer als die gemeinsame obere Grenze der Funktionen

$$x \frac{\partial E}{\partial x}, y \frac{\partial E}{\partial x},$$

also:

$$\sqrt{2x^2} \frac{\partial E}{\partial x} < g$$

$$\sqrt{2y^2} \frac{\partial E}{\partial x} < g,$$

so folgt, wenn $x \geq y$ ist, aus der ersten, und wenn $x \leq y$ ist, aus der zweiten Ungleichung:

$$\sqrt{x^2 + y^2} \frac{\partial E}{\partial x} < g.$$

Entsprechendes gilt von $\frac{\partial E}{\partial y}$ bei O und von den Funktionen

$$\sqrt{x^2 + y^2} \frac{\partial E}{\partial x} \text{ und } \sqrt{x^2 + y^2} \frac{\partial E}{\partial y}$$

bei Annäherung an C .

Damit ist gezeigt, daß in der Nähe von O und C die Funktionen $r \cdot \frac{\partial E}{\partial x}$ und $r \cdot \frac{\partial E}{\partial y}$ endlich bleiben, unter r den Abstand von diesen Punkten verstanden. Und hieraus folgt, daß die nächste Umgebung von O und C keinen endlichen Beitrag zu den Integralen 37) und 38) liefern kann.

§ 5. Existenz und Eindeutigkeit einer Bewegung die zu einer vorgeschriebenen Kraft gehört.

Jetzt sind wir vorbereitet einen allgemeinen Existenz- und Eindeutigkeitssatz zu beweisen, den wir zunächst genau formulieren wollen: Ein Elektron ruht zunächst. Darauf führt es eine endliche Zeit hindurch eine gegebene Bewegung aus mit stets endlicher Geschwindigkeit. Aus der Bewegung kann auch die Kraft berechnet werden. Von einem bestimmten Zeitpunkte an, ist die Bewegung nicht mehr gegeben, sondern eine Zeitfunktion, so jedoch, daß sie sich zeitlich stetig an die vorhin wirkende Kraft anschließt. Wir behaupten, daß wir eine kleine, wenn auch endliche Zeit hindurch die Bewegung auf eine und nur eine Weise so fortsetzen können, daß während dieser Zeit die aus ihr berechnete Kraft gerade die vorgeschriebene Zeitfunktion wird.

Zwei Einschränkungen müssen wir noch machen. Erstens soll das zur Anfangsvorgeschichte gehörige Integral α_0 von Null verschieden sein. Außerdem führen wir noch eine zweite Beschränkung ein, von der wir nicht wissen, ob sie notwendig ist. Wir setzen voraus, daß die gegebene Vorgeschichtskurve des Anfangszustandes nicht durch C geht.

Sei V_0 (Figur 3) die Anfangsvorgeschichtskurve. Wegen des horizontalen Astes, mit dem sie endet, muß sie CF oder deren Spiegelbild schneiden. Wir umgeben V_0 mit einem Schutzgebiete Γ , das von einem Stücke von CF oder deren Spiegelbild, einem Stücke der Vertikalen OY und zwei Grenzkurven γ' und γ'' begrenzt ist und den folgenden nach Voraussetzung erfüllbaren Bedingungen genügt:

- 1) V_0 hat keinen Punkt mit den beiden Grenzkurven von Γ gemein.
- 2) Γ enthält nicht den Punkt C .
- 3) Jede durch O gehende in Γ verlaufende Kurve liefert bei der Integration 37) ein von Null verschiedenes α_0 .

Nach der Bedingung 1) besitzt der Abstand in senkrechter Richtung der Grenzkurven von V_0 eine untere Grenze. Sei δ eine positive Zahl, kleiner als diese. Ferner sei L größer als alle x in Γ , und G größer als der Absolutwert der Funktionen

$$x \frac{\partial E}{\partial x}, x \frac{\partial E}{\partial y}$$

in Γ . Endlich sei β größer als der absolute Wert aller Integrale b_0 , die nach 38) von Kurven durch O in Γ gebildet werden, und α sei eine von Null verschiedene positive Zahl, kleiner zu wählen, als der absolute Wert aller Integrale a_0 , die nach 37) zu Kurven durch O in Γ gehören.

Zu der so umgebenen Kurve V_0 suchen wir eine passende Nachgeschichtskurve N_0 . Für $t < 0$ ist die Geschwindigkeit $v(t)$ als Funktion der Zeit gegeben und damit indirekt auch: $K(t)$, $a(t)$, $b(t)$. Für $t > 0$ ist von diesen Funktionen nur $K(t)$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, $K'(t)$ gegeben, $v(t)$ dagegen gesucht. Unsere Methode besteht nun darin, die unbekannten Funktionen $v(t)$, $a(t)$, $b(t)$ zusammen zu bestimmen, wobei wir der Gleichung 36)

$$36) \quad K' = m[a(t)v(t) + b(t)]$$

Genüge leisten müssen. Diese Bestimmung gelingt mit Hilfe der von den Herrn H. A. Schwarz und E. Picard¹⁾ ausgebildeten Methode der successiven Approximation.

Als erste Annäherung $v^{(1)}(t)$ für $v(t)$ wählen wir eine Konstante und zwar die zur Zeit 0 vorhandene Geschwindigkeit v_0 . Also:

$$42) \quad v^{(1)}(t) = v(0) = v_0.$$

Die dieser Annäherung entsprechende erste Annäherungskurve $N_0^{(1)}$ ist eine geneigte Gerade die sich ohne Knick in $x = 0$ an V_0 anschließt.

V_0 und $N_0^{(1)}$ zusammen bilden die erste Annäherungskurve $C_0^{(1)}$. „Schieben“ wir $C_0^{(1)}$ „durch“ O hindurch, so erhalten wir die Schaar der $C_t^{(1)}$, $V_t^{(1)}$, $N_t^{(1)}$. Wir nehmen nun t nicht größer als eine endliche Größe τ , und müssen τ rücksichtlich seiner Größe einer Reihe von Einschränkungen unterwerfen. Eine derselben sei bereits jetzt aufgestellt:

I) τ sei so klein, daß die $V_t^{(1)}$ alle in Γ enthalten sind.

Nach 39) und 40) liefern nun die Kurven $V_t^{(1)}$ Integrale $a^{(1)}(t)$, $b^{(1)}(t)$. Wir setzen nämlich

$$43) \quad \begin{cases} a^{(1)}(t) = \frac{16}{3} + \int_{V_t^{(1)}, OX} \frac{\partial E}{\partial y} do \\ b^{(1)}(t) = \int_{V_t^{(1)}, OX} \frac{\partial E}{\partial x} do. \end{cases}$$

Im Anschluß an 36) setzen wir sodann

$$44) \quad \begin{cases} v^{(2)}(t) = \frac{1}{m} \frac{K'(t) - b^{(1)}(t)}{a^{(1)}(t)} \end{cases}$$

1) Vgl. z. B. E. Picard, *Traité d'analyse*, 2 éd. tome II, p. 340.

und wissen wegen der Bedingung I für τ und der Bedingung 3) für Γ , daß $v^{(2)}(t)$ für t zwischen 0 und τ , stets endlich bleibt. Aus $v^{(2)}$ erhalten wir die Kurve $N_0^{(3)}$ und damit die Schaar der $C_i^{(3)}$, $V_i^{(3)}$, $N_i^{(3)}$. Wir nehmen nun

II) τ so klein, daß alle $V_i^{(3)}$ in Γ enthalten sind.

Sodann konstruieren wir, wie oben $a^{(3)}(t)$, $b^{(3)}(t)$ und $v^{(3)}(t)$, und wissen, daß $a^{(2)}(t)$ durchweg $\neq 0$ und daß $v^{(3)}(t)$ endlich ist. Weitere Beschränkungen dieser Art legen τ wir nicht auf. Zu $v^{(3)}(t)$ konstruieren wir die Schaar $V_i^{(3)}$ und, falls diese durchweg in Γ liegen sollte, was wir aber nicht wissen, können wir $v^{(4)}(t)$ bilden. So fahren wir fort und zwar solange, als wir noch durchweg von Null verschiedene $a(t)$ erhalten. Wir haben allgemein

$$45) \quad v^{(n+1)}(t) = \frac{\frac{1}{m} K'(t) - b^{(n)}(t)}{a^{(n)}(t)}$$

$$46) \quad a^{(n)}(t) = \frac{16}{3} + \int_{V_i^{(n)}, OX} \frac{\partial E}{\partial y} d\sigma$$

$$47) \quad b^{(n)}(t) = \int_{V_i^{(n)}, OX} \frac{\partial E}{\partial x} d\sigma$$

vorausgesetzt daß $V_i^{(1)}$, $V_i^{(2)}$, ... $V_i^{(n)}$ für $0 < t < \tau$ in Γ enthalten sind, eine Voraussetzung die nach der Bedingung I) und II) wenigstens für $n = 2$ erfüllt ist.

Schätzen wir nun die Differenz $a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)$ ab. Dazu ist eine geometrische Hilfsbetrachtung erforderlich. Seien $v^{(n)}(t)$ und $v^{(n-1)}(t)$ zwei Funktionen aus der Reihe der Funktionen $v^{(1)}(t)$, $v^{(2)}(t)$, ... $v^{(n)}(t)$ und seien $y_i^{(n)}$ und $y_i^{(n-1)}$ die Ordinaten der zugehörigen $V_i^{(n)}$ und $V_i^{(n-1)}$. Wir wollen das Maximum der Differenz $|y_i^{(n)} - y_i^{(n-1)}|$ an einer gegebenen Stelle für alle t von 0 bis τ bestimmen, welches wir $M|y_i^{(n)} - y_i^{(n-1)}|$ schreiben, indem M allgemein ein Maximum für alle t von 0 bis τ bedeute.

Sei erstens

$$x > \tau.$$

Betrachten wir $V_i^{(n)}$ und $V_i^{(n-1)}$ an der Stelle $x - t$ zur Zeit 0. Sie fallen zusammen, weil zur Zeit 0 überhaupt alle V zusammenfallen, nämlich mit V_0 . Jetzt setzt der Durchschiebungsprozeß ein. Er bringt die vorhin zusammenfallenden Punkte um t nach rechts, also gerade nach x und entfernt sie um

$$\int_0^t \{v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t)\} dt$$

in vertikaler Richtung. Es wird also sein

$$|y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq t \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|$$

und a fortiori

$$48) \quad |y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq \tau \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|.$$

Sei zweitens

$$x < \tau.$$

Ist

a) $t < x$, so schließen wir, wie eben, daß

$$|y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq t \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|,$$

also a fortiori

$$|y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq x \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|$$

ist. Ist dagegen

b) $t > x$, so betrachten wir $V_i^{(n')}$ und $V_i^{(n'')}$ zur Zeit $t - x$ an der Stelle O . Hier finden wir die Ordinatendifferenz 0, weil in O alle V_i zusammenfallen. Die Punkte, die sich zur Zeit $t - x$ an der Stelle O befinden, sind zur Zeit t um x nach rechts gerückt, befinden sich also in x , und sind um

$$\int_{t-x}^t \{v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)\} dt$$

senkrecht gegen einander verschoben, so daß man hat

$$49) \quad |y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq x M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|.$$

Wir dürfen also zusammenfassend behaupten: Für

$$48) \quad x > \tau \text{ ist } |y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq \tau \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|$$

und für

$$49) \quad x < \tau \text{ ist } |y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| \leq x \cdot M |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|.$$

Setzen wir nun für n' und n'' die Indizes n und $n-1$ ein und berücksichtigen, daß in Γ nach Voraussetzung $\frac{\partial E}{\partial y} < \frac{G}{x}$ ist, so erhalten wir nach 46)

$$50) \quad \left\{ \begin{aligned} |a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)| &< \int_0^t \left\{ \frac{G}{x} \cdot x M |v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t)| \right\} dx \\ &+ \int_\tau^t \left\{ \frac{G}{x} \cdot \tau M |v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t)| \right\} dx \end{aligned} \right.$$

oder

$$|a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)| < \{M | v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t) | \} G \cdot \left[\tau + \tau \ln \frac{L}{\tau} \right]$$

oder

$$51) \quad |a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)| < R \cdot \{M | v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t) | \}$$

wo

$$52) \quad R = G \left[\tau + \tau \ln \frac{L}{\tau} \right]$$

ist.

Ebenso ist

$$53) \quad |b^{(n)}(t) - b^{(n-1)}(t)| < R \cdot \{M | v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t) | \}.$$

Schätzen wir zweitens die Differenz $v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)$ ab. Zunächst wissen wir, da $V_t^{(1)}, V_t^{(2)} \dots V_t^{(n)}$ in Γ verlaufen, daß sowohl $v^{(n+1)}(t)$ als auch $v^{(n)}(t)$ im Intervalle 0 bis τ endlich bleiben. Sei κ größer als das Maximum von $\frac{1}{m} K'(t)$ im Intervalle 0 bis τ . Dann folgt aus 45) und den Festsetzungen auf S. 255

$$\begin{aligned} |v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| &< \frac{\kappa}{\alpha^2} M |a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)| \\ &+ \frac{1}{\alpha} M |b^{(n)}(t) - b^{(n-1)}(t)| \\ &+ \frac{\beta}{\alpha^2} M |a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)| \end{aligned}$$

oder

$$54) \quad |v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| < SM \left\{ \frac{|a^{(n)}(t) - a^{(n-1)}(t)|}{|b^{(n)}(t) - b^{(n-1)}(t)|} \right\},$$

wenn M das Maximum von den beiden Argumenten bedeutet und wenn

$$55) \quad S = \frac{\kappa}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha^2}$$

ist. Hierbei ist κ eine feste positive Zahl, und sollten wir später genötigt sein, τ noch weiter zu verkleinern, so werden wir doch κ und damit S ungeändert lassen. Verbinden wir 54) mit 51) und 53) so erhalten wir:

$$56) \quad |v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| < R \cdot S \cdot M |v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t)|,$$

und das gilt, wenn $V_t^{(1)} \dots V_t^{(n)}$ in Γ enthalten sind, also wenigstens noch für $n = 2$. Man hat also auch

$$|v^{(2)}(t) - v^{(1)}(t)| < R \cdot S \cdot M |v^{(2)}(t) - v^{(1)}(t)|$$

oder

$$|v^{(2)}(t) - v^{(1)}(t)| < R \cdot S \cdot w$$

wenn unter w das Maximum von $|v^{(2)}(t) - v^{(1)}(t)|$ im Intervalle 0 bis τ verstanden ist, und allgemein

$$57) \quad |v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| < (RS)^{n-1} w.$$

Nun unterwerfen wir τ einer dritten Bedingung. Nach 52) kann R durch Verkleinerung von τ beliebig klein gemacht werden. Wählen wir also

III) τ so klein, daß $RS < 1$ ist.

Wir haben jetzt

$$\begin{aligned} |v^{(n+1)}(t) - v^{(1)}(t)| &\leq M |v^{(2)}(t) - v^{(1)}(t)| \\ &\quad + M |v^{(3)}(t) - v^{(2)}(t)| \\ &\quad + \dots M |v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| \\ &< w + (RS)w + \dots (RS)^{n-1}w \\ &< w(1 + RS + (RS)^2 + \dots) \\ &< \frac{w}{1 - RS}. \end{aligned}$$

Nun ist nach 48) und 49)

$$|y_i^{(n')} - y_i^{(n'')}| < LM \cdot |v^{(n')}(t) - v^{(n'')}(t)|$$

also

$$|y_i^{(n+1)} - y_i^{(1)}| < \frac{wL}{1 - RS}.$$

Bezeichnet $y^{(0)}$ die Ordinate von V_0 , so wissen wir schon, daß $|y_i^{(1)} - y^{(0)}| < \mathfrak{d}$ ist, denn wir hatten gleich zu Anfang τ so bestimmt, daß alle $V_i^{(1)}$ in Γ laufen. Sei $\mathfrak{d}^{(1)}$ eine feste Größe zwischen dem Maximum von $y_i^{(1)} - y^{(0)}$ und \mathfrak{d} , die bei etwaigen weiteren Verkleinerungen von τ nicht geändert werden soll, so hat man

$$|y_i^{(n+1)} - y^{(0)}| < \mathfrak{d}^{(1)} + \frac{wL}{1 - RS}.$$

Nun kann man w durch Verkleinerung von τ beliebig klein machen¹⁾. Wir wählen

IV τ so klein, daß

$$\frac{wL}{1 - RS} < \mathfrak{d} - \mathfrak{d}^{(1)}$$

ist.

Dann haben wir

$$|y^{(n+1)} - y^{(0)}| < \mathfrak{d},$$

1) Also: Nach der Wahl von Γ sind \mathfrak{d} , L , G , α , β als feste Größen zu wählen, nach einer beliebigen vorläufigen Wahl von τ die Größen κ und S , und nach Wahl I von τ die Größe $\mathfrak{d}^{(1)}$. R und w dagegen sind Funktionen von τ .

d. h. unter der Voraussetzung daß noch die Kurve $V_t^{(n)}$ in Γ verläuft, haben wir gezeigt, daß auch $V_t^{(n+1)}$ in Γ bleibt. Für ein so klein bestimmtes τ schließen wir nach dem Prinzip der vollständigen Induktion, daß alle V_t in Γ bleiben werden.

Wir sind jetzt somit zu einer unendlichen Reihe von Kurven V und Funktionen v gelangt. Bilden wir die Reihe

$$v^{(0)} + (v^{(1)} - v^{(0)}) + (v^{(2)} - v^{(1)}) + \dots$$

Wegen 57) und wegen $RS < 1$ wird sie gleichmäßig gegen eine Funktion konvergieren, die $v(t)$ heißen soll. Nach 51), 53) und 57) konvergieren ebenso die Reihen

$$a^{(1)} + (a^{(2)} - a^{(1)}) + (a^{(3)} - a^{(2)}) + \dots$$

und $b^{(1)} + (b^{(2)} - b^{(1)}) + (b^{(3)} - b^{(2)}) + \dots$

gleichmäßig gegen Grenzfunktionen $a(t)$ und $b(t)$.

Die Funktion $v(t)$ dient zur Konstruktion der Nachgeschichtskurve N_0 und diese liefert beim Hindurchschieben eine Schaar V_t . Mit wachsendem n konvergieren die $V_t^{(n)}$ gleichmäßig — d. h. unabhängig von t — gegen die V_t , eben weil $v^{(n)}(t)$ gleichmäßig gegen $v(t)$ strebt¹⁾. Aus dieser letzten Tatsache schließen wir nun weiter, daß

$$\int_{V_t^{(n)}, OX} \frac{\partial E}{\partial x} do \quad \text{und} \quad \int_{V_t^{(n)}, OX} \frac{\partial E}{\partial y} do$$

mit wachsendem n gleichmäßig gegen

$$\int_{V_t, OX} \frac{\partial E}{\partial x} do \quad \text{und} \quad \int_{V_t, OX} \frac{\partial E}{\partial y} do$$

konvergieren. Um nämlich z. B.

$$\int_{V_t^{(n)}} \frac{\partial E}{\partial x} do \quad \text{bis auf } \varepsilon \quad \text{an} \quad \int_{V_t} \frac{\partial E}{\partial x} do$$

heranzubringen, schließen wir erst O durch einen Kreis von so kleinen r aus, daß das Integral $\int \frac{\partial E}{\partial x} do$ hierüber $< \frac{\varepsilon}{2}$ ²⁾

ist. Für das übrige Gebiet in Γ besitzt aber $\frac{\partial E}{\partial x}$ eine obere Grenze. Sei G^* diese und wählen wir n so groß daß $V_t^{(n)}$ und V_t für alle t um

1) Vgl. Formel 48) und 49).

2) Vgl. die Schlußbemerkung von § 4.

weniger als $\frac{\epsilon}{2LG^*}$ unterschieden sind, so sind in der Tat die beiden in Rede stehenden Integrale auf weniger als ϵ einander angenähert.

Aus dem eben Bewiesenen, sowie den Gleichungen 45)–47) ergibt sich aber sofort:

$$\begin{aligned} v(t) &= \frac{\frac{1}{m} K'(t) - b(t)}{a(t)} \\ a(t) &= \frac{16}{3} + \int_{V_0}^{OX} \frac{\partial E}{\partial y} do \\ b(t) &= \int_{V_1} \frac{\partial E}{\partial x} do. \end{aligned}$$

Bei einer $v(t)$ entsprechenden Bewegung wird also der nach 36), 39), 40) zu bestimmende Kraftanstieg gerade mit unserer vorgeschriebenen Funktion K' identisch, womit unser Existenzbeweis geführt ist.

Wir schließen hieran noch einen Eindeutigkeitsbeweis. Es kann nicht zwei verschiedene Funktionen v geben, die unser Problem lösen. In der Tat, wären \bar{v} und $\bar{\bar{v}}$ solche Funktionen, so wählen wir wieder τ so klein, daß $RS < 1$ ist, und daß bei der durch \bar{v} sowohl als durch $\bar{\bar{v}}$ erzeugten „Durchschiebung“ die V_i in Γ blieben.

Wir schließen dann in entsprechender Weise wie vorhin

$$58) \quad |\bar{v}(t) - \bar{\bar{v}}(t)| < RS \cdot M |\bar{v}(t) - \bar{\bar{v}}(t)|$$

oder

$$59) \quad M |\bar{v}(t) - \bar{\bar{v}}(t)| < RS \cdot M |\bar{v}(t) - \bar{\bar{v}}(t)|$$

was wegen $RS < 1$ ein offenkundiger Widerspruch wäre. Also läßt sich unsere Bewegung bei vorgeschriebenem Kraftverlauf nur auf eine Weise fortsetzen¹⁾.

Für den Fall, daß V_0 durch C geht, habe ich den Existenzbeweis nicht führen können. Ich habe für kleine τ nur die Ungleichung $|v^{(n+1)}(t) - v^{(n)}(t)| < RS \sqrt{|v^{(n)}(t) - v^{(n-1)}(t)|}$ erhalten können, mit etwas veränderter Bedeutung des R , eine Ungleichung, auf die sich kein Konvergenzbeweis stützen läßt.

Unser Existenzbeweis und Eindeutigkeitsbeweis sind dagegen vollständig geführt, unter der Voraus-

1) Vgl. C. Jordan: Cours d'analyse 2. éd. tome III, § 80. p. 92.

setzung, daß V_0 nicht durch C geht und daß das zur Anfangsvorgeschichte gehörige Integral $a_0 = \int_{V_0} E dx$ von Null verschieden ist.

§ 6. Weitere Ausführungen zum Existenzsatz.

Wir nennen einen Bewegungszustand regulär, wenn erstens die Geschwindigkeit endlich ist und stets endlich war und zweitens das Integral $\int_{V_0} E dx \neq 0$ ist¹⁾, in allen andern Fällen heiße es singulär.

Wir haben also eben den Satz bewiesen, daß bei gegebener Kraft ein regulärer Bewegungszustand sich eine endliche Zeit regulär fortsetzen läßt. Sei τ ein Zeitpunkt bis zu dem sich die Bewegung regulär fortsetzen läßt, so daß sie auch zur Zeit τ völlig regulär ist. Dann kann es erstens sein, daß die Menge der Zeitpunkte τ keine obere Grenze besitzt. Das bedeutet, daß die Bewegung dauernd regulär fortgesetzt werden kann. Zweitens kann sie eine obere Grenze besitzen; dann wird sie aber — um in der Sprache der Mengentheorie zu reden — keine abgeschlossene Menge sein. Denn wäre diese Grenze unter den τ enthalten, so entspräche ihr ein regulärer Bewegungszustand und nach dem Existenzsatz müßte sie sich doch noch über diesen hinaus fortsetzen lassen. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder — immer bei einem gegebenen Kraftgesetz — dieser Grenzzeitpunkt wird nie erreicht, d. h. die Bewegung läßt sich auf keine Weise bis zu ihm fortführen, oder aber die Bewegung läßt sich bis zu ihm führen, aber hier wird der Bewegungszustand singulär. Wir können im zweiten Falle nicht mit Sicherheit sagen, daß die Bewegung sich nicht fortsetzen läßt. Nur unser Beweis, daß sie sich fortsetzen läßt, versagt hier.

Solche singulären Vorkommnisse treten auf, wenn die Vorgesichtskurve sehr nahe einer Kurve verläuft, für die $\int E dx = 0$ ist. Einen wichtigen Spezialfall dieser Kurven wollen wir hervorheben, nämlich diejenigen, für die teils $E = 0$, teils $dx = 0$ ist. Das sind die Kurven, von denen wir am Ende des 3. § geredet haben. Für sie gilt der Existenzsatz nicht mehr. Und das ist auch a priori einleuchtend, denn würde er gelten, so wäre es möglich diese extremen Kraftwerte zu überschreiten.

Eine wichtige Extremale ist z. B. die Gerade OY . Es ist

1) Außerdem muß vor der Hand noch verlangt werden daß V_0 nicht durch C geht. Vielleicht erweist eine spätere Untersuchung diese Einschränkung als überflüssig.

interessant, die Kurven in ihrer Nähe zu untersuchen. Schließt sich die Bewegung sehr nahe an OY an, so werden a sowohl wie b sehr klein, dagegen verschwindet nach 17) a von höherer Ordnung als b . Es wird also nicht möglich sein, den Maximalwert von K , den wir als $6m$ fanden, zu überschreiten. Sucht man das unter Anwendung eines konstanten Kraftanstieges zu erreichen, so wird sich zwar die Kurve mehr und mehr an OY anschließen, gleichzeitig wird aber v über alle Maßen wachsen. Oder, konstruieren wir bei einem zeitlich konstanten K' die Nachgeschichtskurve, so wird diese eine immer steilere Tangente erhalten, sich asymptotisch einer Vertikalen anschließen und daher die Bewegung über einen gewissen Zeitpunkt hinaus nicht definieren. So kommt es, daß, trotzdem K' konstant ist, doch das Integral $\int K' dt$ nicht unbegrenzt wachsen kann, sondern unter einer bestimmten Grenze bleibt. Will man andererseits das Unendlichwerden von v verhindern, so kann man sich K' mit abnehmendem a ebenfalls abnehmend denken. Dann wird unter Umständen die Bewegung dauernd möglich sein, aber wegen des abnehmenden K' wächst $\int K' dt$ wiederum nicht ins Unbegrenzte.

Es muß aber bemerkt werden, daß die Fälle in denen E und $d\alpha$ einzeln Null sind, nicht die einzigen singulären Fälle sind, sondern daß jedesmal wenn $\int E d\alpha$ verschwindet, eine Singularität vorliegt. Während wir oben den Fall besprachen, daß eine Bewegung sich einem singulären Bewegungszustande nähert, kann auch der Fall eintreten, daß ein solcher wirklich erreicht wird. Dann wird $v = \infty$; wenn aber gerade $K' = mb$ geworden ist, kann v auch endlich sein. In diesem letzten Falle tritt wahrscheinlich eine Vieldeutigkeit auf: Man wird die Bewegung mit jeder beliebigen Geschwindigkeit fortsetzen können. Solche Fälle vieldeutiger Lösungen der Bewegungsgleichungen sind ja auch aus der alten Mechanik bekannt¹⁾. Im allgemeinen braucht die Geschwindigkeit nicht stetig zu sein, sie ist vielmehr stetig oder unstetig je nachdem der Kraftanstieg stetig ist oder nicht²⁾. Eine einfache physikalische Interpretation kommt dem Integrale b zu. Es ist proportional dem Kraftanstieg, welcher die Hemmung des Elektrons bewirkt.

Endlich sei bemerkt, daß sich unsere Methode auch verwenden läßt zur numerischen Ausrechnung der einem gewissen Kraftgesetz

1) Z. B. ein materieller Punkt auf der Spitze eines Kegels.

2) Anm. bei der Korrektur: Vgl. die auf S. 237 erwähnte Note des Herrn Van der Waals.

entsprechenden Bewegung. Jedoch bedienen wir uns hierzu am besten der Cauchy-Lipschitzschen Methode: Die Kurve V_0 werde ein wenig in der Richtung ihrer Tangente in O durch O hindurchgeschoben und das an O anliegende Stück werde geradlinig angenommen. Dann berechne man die neuen Integrale a und b und zwar wohl besser nach 34) und 35) als nach 39) und 40), daraus wird wieder das neue v berechnet, dann wieder geschoben und so weiter. Man erhält schließlich einen polygonalen Zug, der eine Annäherung an die gesuchte Bewegung darstellt.

§ 7. Flächenladung.

Bei Annahme oberflächlicher Ladung treten wesentlich andere Verhältnisse auf. Zu ihrer Betrachtung wollen wir jetzt übergehen. Hier beziehen wir uns auf eine andere Sommerfeldsche Formel¹⁾. Wir setzen wieder $\bar{x} = x - 2$ und verstehen wieder unter m eine Konstante des Elektrons — natürlich nicht dieselbe wie im Falle der Volumenladung — dann haben wir

$$60) \quad \frac{1}{m} K = \left[\left(1 - \frac{1}{v^2} \right) \ln \frac{1+v}{1-v} + \frac{2}{v} \right] + \ln \frac{y_1}{y_2} + \int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{x}}{y^2} dx.$$

Hier bezeichnet v die augenblickliche Geschwindigkeit, y_1 und y_2 die Ordinaten der Vorgeschichtskurven in ihren Schnittpunkten mit BC und CF (Figur 1), und die Integration ist nur über das Stück der Vorgeschichtskurve zu erstrecken, das zwischen den letzt genannten Geraden liegt. Indem wir abkürzend

$$61) \quad \left(1 - \frac{1}{v^2} \right) \ln \frac{1+v}{1-v} + \frac{2}{v} = \Phi(v)$$

setzen, können wir auch schreiben

$$62) \quad \frac{K}{m} = \Phi(v) + \ln \frac{y_1}{y_2} + \int_{(1)}^{(2)} \frac{\bar{x}}{y^2} dx.$$

Diese Formel ist nur gültig, wenn die Vorgeschichte nicht durch C geht. Geht sie durch diesen Punkt, so leiten wir aus 62) durch Grenzübergang eine für diesen Fall gültige Formel ab. Wir denken uns zunächst die Kurve im Gebiet DCF geradlinig mit der Neigung v laufen. Die sehr einfache Rechnung ergibt dann für das zweite und dritte Glied in 62) zusammen $-\Phi(v)$.

1) Zweite Note S. 397, Formel 64).

Läuft die Kurve jetzt durch C , so behalten wir dieselbe Formel bei, in der wir jedoch unter v die C entsprechende Geschwindigkeit verstehen, d. h. die vor zwei Zeiteinheiten vorhandene.

Wir setzen also in diesem Falle:

$$63) \quad \frac{K}{m} = \Phi(v) - \Phi(\bar{v}).$$

Damit haben wir den Satz gewonnen: Besitzt ein flächenhaftes Elektron dieselbe Geschwindigkeit und nimmt es denselben Ort ein, wie vor zwei Zeiteinheiten, so bedarf es zur Aufrechterhaltung seiner Bewegung keiner äußern Kraft. Und hieraus folgt weiter: Eine ganz beliebige periodische Translationsbewegung eines flächenhaften geladenen Elektrons mit der Schwingungszeit: Elektronendurchmesser dividiert durch Lichtgeschwindigkeit, d. h. eine Bewegung bei der sich die Lagen des Elektrons nach einer solchen Zeit wiederholen, kann sich ohne äußere Kraftwirkung vollziehen. Die hier geschilderten longitudinalen Schwingungen sind als ein Vibrieren des Elektrons zu bezeichnen. Dabei besitzen die größtmöglichen Elongationen die Länge des Elektronenradius, weil Ueberlichtgeschwindigkeit bei Flächenladung nach den Untersuchungen des Herrn A. Sommerfeld ausgeschlossen ist¹⁾.

Wir wollen für das Folgende aber den Fall ausschließen, daß die Vorgeschichtskurven durch C gehn. Dann führen wir in sehr einfacher Weise unsern Existenzbeweis. Zunächst schreiben wir 62):

$$64) \quad \frac{K}{m} = \Phi(v) - 2 \int \frac{d\bar{x}}{y^3}.$$

Dabei ist die Integration über den Flächenraum zu erstrecken, der von der Vorgeschichtskurve, von Stücken von CD und CF und von einer beliebigen Horizontalen begrenzt wird, die, ohne die Vorgeschichtskurve zu schneiden, zwischen ihr und C verläuft. Wir bemerken, daß $\Phi(-v) = -\Phi(v)$, daß für kleine v die Funktion $\Phi(v) = 0$, und daß $\Phi(1) = 2$ ist. Ferner ist

$$64) \quad \frac{d\Phi}{dv} = -\frac{4}{v^3} + \frac{2}{v^3} \ln \frac{1+v}{1-v}.$$

1) Ueber Rotationsschwingungen vgl. G. Herglotz Götting. Nachr. 1903, Heft 6, S. 1; A. Sommerfeld, 2. Note und Verhandl. des 3. intern. Math.-Kongr. z. Heidelberg, 1905, S. 417. Diese Arbeiten behandeln also die zweite im § 1 erwähnte Fragestellung.

Diese Funktion hat für $v = 0$ den Wert $\frac{4}{3}$ und verschwindet niemals, weil sonst

$$2v = \ln \frac{1+v}{1-v}$$

oder

$$1 = 1 + \frac{v^2}{3} + \dots$$

sein müßte, während doch die rechte Seite nur positive Glieder enthält. Gleichfalls sieht man daß die genannte Funktion im betrachteten Intervalle mit $|v|$ wächst.

Also ist $\Phi(v)$ eine im Intervalle -1 bis $+1$ eindeutige und umkehrbare Funktion, und bezeichnet Ψ die inverse Funktion, so ist

$$65) \quad v = \Psi\left(\frac{K}{m} + \int \frac{2\bar{x}}{y^3} do\right),$$

und es ist im Intervalle -2 bis $+2$

$$\Psi' \leq \frac{3}{4}.$$

Wir setzen jetzt voraus, daß für unsere gegebene V_0 und für den momentanen Wert der Kraft $K(0)$

$$\left| \frac{K(0)}{m} + \int \frac{2x}{y^3} do \right| < 2$$

ist. Wieder umgeben wir V_0 mit einem Schutzgebiet Γ , derart, daß für alle in Γ laufenden Kurven

$$\left| \frac{K(0)}{m} + \int \frac{2x}{y^3} do \right| < 2$$

ist. Ferner wählen wir τ so klein, daß für alle Kurven in Γ und alle $t \leq \tau$

$$\left| \frac{K(t)}{m} + \int \frac{2\bar{x}}{y^3} do \right| < 2$$

ist. Endlich konstruieren wir die unendliche Reihe der Funktionen:

$$66) \quad v^{(1)}(t) = v_0$$

$$67) \quad \bar{a}^{(1)}(t) = \int_{V_0^{(1)}} \frac{2\bar{x}}{y^3} do$$

$$68) \quad v^{(2)}(t) = \Psi\left\{\bar{a}^{(1)}(t) + \frac{K(t)}{m}\right\}$$

\vdots

$$69) \quad a^{(n)}(t) = \int_{V_0^{(n)}} \frac{2x}{y^3} do$$

$$70) \quad v^{(n+1)}(t) = \Psi \left\{ \bar{a}^{(n)}(t) + \frac{K(t)}{m} \right\}.$$

$$\vdots$$

Berücksichtigen wir noch, daß Ψ' im Intervalle -2 bis $+2$ eine obere Grenze besitzt, so können wir unsere frühere Beweismethode unverändert beibehalten und Existenz- und Eindeutigkeitsbeweis führen. Die Bewegung wird solange fortgesetzt werden können als

$$\left| \frac{K}{m} + \bar{a} \right| < 2$$

ist.

Dabei sind auch unstetige Kräfte zulässig. Sie bedingen eine Unstetigkeit in der Geschwindigkeit. Nachstehende Tabelle diene dazu den Unterschied zwischen Volumen- und Flächenladung zu veranschaulichen:

	Volumenladung	Flächenladung
K	schon durch die Vorgeschichte bestimmt	v
K'	v	v, v'

Der Sinn dieser Tabelle ist folgender: Ist die entferntere Vorgeschichte gegeben, so kann man sich die Bewegung noch in Bezug auf die nächste Vorgeschichte in mannigfacher Weise abgeändert denken. Speziell kann man sich v und v' variiert denken, entweder durch direkte Unstetigkeiten, oder indem man, die entferntere Vorgeschichte konstant lassend, erst in großer Nähe von O die Kurve zu den beabsichtigten v und v' überleitet. Dabei werden denn auch K und K' variiert. Die Zusammenstellung besagt, daß bei Volumenladung K durch solche Variationen nicht zu verändern ist, K' jedoch mit v variiert, bei Flächenladung dagegen K mit v und K' mit v und v' variiert.

Die vorstehende Theorie ist weit davon entfernt erschöpfend zu sein. Eine Reihe von Fragen drängen sich auf:

- 1) Wäre es wünschenswert in ähnlicher Weise auch die nicht geradlinigen Bewegungen zu behandeln.
- 2) Wäre es wichtig zu wissen, ob der für Ueberlichtgeschwindigkeit geltende Maximalwert der Kraft auch der Maximalwert für allgemeine Bewegungen ist oder welches andere Maximum dafür gilt.
- 3) Wäre eine eingehendere Diskussion der Elektronenbewegung in der Nähe singulärer Bewegungszustände erforderlich.

- 4) Ferner kann man wünschen, die vorstehende Theorie zur numerischen Berechnung bestimmter Fälle zu verwerten, wie das im vorigen Paragraphen angedeutet wurde. Beispielsweise wäre der Fall zu behandeln, daß sich das Elektron erst unter dem Einflusse einer bestimmten Kraft auf Ueberlichtgeschwindigkeit hält und die Kraft dann nach einem gegebenen Gesetze auf Null sinkt.
- 5) Wäre zu untersuchen, ob und inwiefern man sich von den bisher gemachten Einschränkungen befreien kann: daß das Elektron früher einmal geruht haben muß und daß V_0 nicht durch C gehen darf.
- 6) Die Theorie des unter dem Einflusse einer äußern Kraft bewegten Elektrons hat ergeben, daß zu gewissen Kraftverläufen keine Bewegung existiert. Jedoch verdanken diese Absonderlichkeiten ihr Auftreten wahrscheinlich nur dem Umstande, daß wir mit der äußern Kraft ein der strengen elektromagnetischen Auffassung fremdes Element eingeführt haben. Eine vollkommenere Behandlung würde statt eines von einer äußern Kraft getriebenen Elektrons die kräftefreie Bewegung eines Systemes von beliebig vielen Elektronen untersuchen und die „äußere“ Kraft nur als mathematische Rechnungsgröße anerkennen — als Wirkung von $n-1$ Elektronen auf das n te. Bei einer solchen Betrachtung würden wohl alle scheinbaren Paradoxa verschwinden, und es würde von selbst dafür gesorgt sein, daß die sogenannte äußere Kraft jene Bedingungen nicht verletzt, die unsere unvollkommenere Behandlung ihr hat künstlich auferlegen müssen. Die Bearbeitung dieses Problems erscheint als eine lohnende Aufgabe, und in Bezug auf sie hat die vorstehende Untersuchung nur als erste Vorbereitung zu gelten.

Hamburg, den 23. April 1906.

Physik ohne Apparate: Anziehung und Abstoßung unelektrischer Körper.

Von

W. Holtz (Greifswald).

Vorgelegt von Herrn Ehlers in der Sitzung am 31. März 1906.

Rechnet man zur Physik ohne Apparate solche Experimente, welche man mit den überall oder in jedem Haushalt befindlichen Hilfsmitteln anstellen kann, so gehören die nachstehend verzeichneten ihrer Mehrzahl nach auch dahin.

Während in der Luft alle Stoffe von einem elektrischen Körper angezogen werden, ist dies nicht der Fall, wenn sie auf Wasser schwimmen, wo die meisten wohl auch eine Anziehung, sehr viele aber eine Abstoßung erfahren. Um dies zu zeigen, genügt eine geriebene Siegelstange, ein mit Wasser gefüllter Teller und eine Reihe von Stoffen, die überall vorrätig sind. Da die meisten Stoffe schwerer sind als Wasser, so darf man sie im Allgemeinen nur in kleinen Stücken verwenden und muß sie behutsam fallen lassen, damit sie mit Hilfe der verdichteten Wasseroberfläche und der ihnen anhaftenden Luftschicht schwimmen und nicht untergehen. Die nachfolgende Tabelle sagt, welche Stoffe von dem elektrischen Körper (sei es Glas-, sei es Siegellackstange) abgestoßen und welche angezogen werden.

Abgestoßen:

Erbsen, ungeschälte
Linsen
Bohnen
Reis
Gerst- und Hafergrütze
Muskatblüte- und Nuß

Angezogen:

Mandeln (Schale und Kern)
Nüsse (Schale und Kern)
Kaffeebohnen
Cardemum
Buchweizengrütze
Pfeffer und Engl. Gewürz

Kolophonium	Nelken, Kümmel, Fenchel
Wachskitt (Koloph. und Wachs)	Brod, Zimmt, Tee
Schwefel	Wachs
Ebonit	Paraffin
Bernstein	Holz, Papier
Gummiarabikum	Kampher
Tischlerleim	Kautschuk, rein u. vulkanisiert
Glimmer	Fischblase
Schiefer	Woll- und Seidenzeug
Asbest	Pelz, Watte
Nähnadeln	Leder, Kork
Kupfer- und Silberdrähte	Hollundermark
Platin	Glas
Stanniol	Schellack

Hierzu muß ich aber noch folgende Bemerkungen machen:

Anziehung und Abstoßung sind nicht bei allen Stoffen gleich stark d. h. die Stücke bewegen sich bei gleich stark elektrischer Stange nicht alle gleich schnell. Schwefel bewegt sich abgestoßen schneller als Kolophonium, Hollundermark angezogen schneller als Kork. Bei der Anziehung möchte ich sagen, daß sich die Stoffe im Allgemeinen um so schneller bewegen, je leichter sie sind. Längliche Metallstücke (Drähte und Streifen) bewegen sich am schnellsten, wenn man den elektrischen Körper einem ihrer Enden gegenüber hält. Bei einem Holzsplitter ist mehr das Umgekehrte der Fall. Ein Aluminium- und oft auch ein Stanniolstreifen wird angezogen, wenn die Stange auf eins der Enden, abgestoßen, wenn sie auf eine der Seitenkanten wirkt. Auch ein Ebonitstreifen wird nur in letzterem Falle abgestoßen, während er sich in ersterem Falle garnicht bewegt. Ein Papierstreifen geht unter, wenn beide Seiten naß sind, bis dahin krümmt er sich und ist damit fast unbeweglich geworden. Schwer beweglich ist auch sehr dünnes Stanniol, und ganz unbeweglich scheint ein Stückchen Goldblatt zu sein.

Es dürfte noch interessieren, wie sich längliche Körper bei Anwendung zweier elektrischer Stangen verhalten. Ein Holzsplitter stellt sich bei zwei entgegengesetzt elektrischen Stangen zwar axial, aber so, daß die Mitte unter der einen Stange liegt. Eine Nähnadel stellt sich bei solchen, aber auch bei zwei gleichartig elektrischen Stangen im Allgemeinen äquatoreal, doch muß man mit diesen ein wenig mitgehen, da sie sich von beiden zu entfernen sucht.

Andere Flüssigkeiten an Stelle von Wasser kann man kaum benutzen, da fast alle Stoffe in denselben untergehen. Nur bei

Olivöl gelingen die Versuche bei einer Reihe von Stoffen, und es scheint, daß hier alle von dem elektrischen Körper angezogen werden. Aber es ist bemerkenswert, daß sie sich demselben hier nicht völlig annähern, sondern in gewisser Entfernung Halt machen und in dieser Lage beharren.

Was die Theorie betrifft, so bedarf es für die Anziehung keiner weiteren Erklärung, wohl aber muß eine solche für die Abstoßung gegeben werden. Eine wirkliche direkte Abstoßung wäre nach bisherigen Grundsätzen überhaupt unerklärlich. Sie dürfte daher nur eine scheinbare sein, dadurch hervorgerufen, daß der elektrische Körper stärker auf die Wasserfläche als auf die schwimmenden Stoffe wirkt. Auf dieser Grundlage könnten folgende Erklärungen gegeben werden.

1. Die stärker angezogene Masse verdrängt die andere. Für die stärkere Anziehung möchten aber nicht bloß die Leitungsfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante, sondern auch die Schwere in Betracht kommen, da die schwimmenden Stoffe voraussichtlich um so weniger angezogen werden, je tiefer sie in Wasser tauchen. Gegen diese Erklärung spricht, daß von einer kleinen Hebung der Oberfläche abgesehen, sonst keine Verschiebung der Wasserteilchen wahrzunehmen ist.

2. Der elektrische Körper erregt auf dem Wasser unter sich die entgegengesetzte Elektrizität, also dieselbe, welche er in dem ihm zugewandten Ende des schwimmenden Stoffes erzeugt. Dies könnte eine Abstoßung zur Folge haben, wenn die Anziehung zwischen ihm und dem elektrischen Körper eine schwächere ist. Hiergegen spricht, daß eine an einem Coconfaden dicht über der Wasserfläche aufgehängte Erbse nicht abgestoßen, sondern angezogen wird, was freilich die Anziehung des Coconfadens bedingen könnte. Aber auch sonst ist es fraglich, ob die auf dem Wasser erzeugte Influenzelektrizität von der Stange abwärts überhaupt eine Abstoßung äußern kann.

3. Es ist die Hebung des Wasserspiegels allein, welche eine scheinbare Abstoßung solcher Stoffe zur Folge hat, welche nur schwach angezogen werden, weil sie auf der schrägen Wasserfläche niederwärts gleiten. Bei den schwereren Stoffen geschieht dies auch um deswillen eher, weil sie tiefer im Wasser liegend schwächer angezogen werden. Die Hebung des Wasserspiegels ist freilich nur gering. Um sie festzustellen, klebte ich auf den Tellerboden mit Wachs eine kleine Glasspitze, welche die Wasserfläche eben überragte, und fand, daß sie durch die elektrische Einwirkung eben bedeckt wurde. Die Hebung kann hiernach höchstens 1 mm

betragen, was aber für die Fallbewegung auch schon genügen dürfte. Bei Olivenöl ist die Hebung viel größer. Wenn hier trotzdem alle Stoffe angezogen werden; so geschieht dies wohl wegen des größeren Unterschiedes der Leitungsfähigkeit, in Folge dessen die Stoffe ihrer ganzen Größe nach und nicht bloß, soweit sie die Flüssigkeit überragen, angezogen und deshalb stärker angezogen werden. Wegen der größeren Hebung aber, und weil die Schräge nach dem Erreger hin zunimmt, machen sie Halt, sobald der Abtrieb gleich der Anziehung wird. Bei zwei Erregern haben wir zwei Wasserberge; und längliche Stoffe, welche sonst den Erreger fliehen, stellen sich in die Richtung des Thals; die anderen stellen sich, auch bei entgesetzten Polen, unter den stärkeren, weil der zweite Wasserberg sie vorwärts treibt. Das Nadeln und Drähte sich schneller in der Längsrichtung bewegen, kann eine einfache Folge des geringeren Widerstandes sein. Daß Goldblatt ruhen bleibt, ist wohl zu verstehen, weil es mit seiner ganzen Fläche am Wasser haftend bei der Bewegung einen zu großen Widerstand finden würde.

Einzelnes spricht freilich auch gegen diese Erklärung. So werden Erbsen durch eingebohrte Löcher wohl leichter, aber doch nach wie vor abgestoßen. Auch begreift man nicht, weshalb Gerst- und Hafergrütze abgestoßen, Buchweizengrütze aber angezogen wird, oder weshalb Aluminium- oder Ebonitstreifen sich so verhalten, wie angegeben ist.

Vielleicht kommt neben den genannten Faktoren auch noch die Kapillaritätskonstante in Betracht, welche in der dem Erreger zugewandten Seite der Stoffe voraussichtlich eine Aenderung erfährt.

Elektrische Versuche mit einer Tischfläche.

Von

W. Holtz (Greifswald).

Vorgelegt von Herrn Ehlers in der Sitzung vom 31. März 1906.

Ich rieb eine polierte Tischfläche mit der Hand, um zu versuchen, ob man die Politurschicht wohl als Kuchen eines Elektrophors benutzen könne. Das Resultat war negativ; ich konnte dem aufgehobenen Deckel keinen Funken entlocken, sondern höchstens einem Elektroskop damit eine Ladung erteilen. Bei der Wiederholung fand ich jedoch etwas Anderes, das ich garnicht erwartethatte. Ich sah nämlich allemal, daß das Elektroskop momentan ausschlug, so oft ich die Hand über die Tischfläche gleiten ließ, und ich sah es auch dann noch ausschlagen, als ich es ganz an das Ende des Tisches stellte. Durch jeden Handstrich wurde also so viel Elektrizität erzeugt, daß die Tischfüße diese nicht ebenso schnell auf den Fußboden übertragen konnten, so daß die Platte auf kurze Zeit elektrisch blieb und durch Influenz den fraglichen Ausschlag bewirkte.

Bei abermaliger Wiederholung berührte ich, während ich mit der rechten Hand die Tischfläche rieb, mit der linken den Knopf des Elektroskops. Ich erhielt nun einen sehr grossen und zugleich bleibenden Ausschlag von positiver Elektrizität. Ich lade seitdem mein Elektroskop immer auf diesem Wege, da man so leicht demselben ganz nach Belieben eine kleinere oder größere Ladung mitteilen kann, was auf anderem Wege viel schwerer zu erreichen ist. An dieser Ladung aber haben gleichzeitig zwei Umstände Schuld. Erstens leitet der Finger die durch Influenz abgestossene negative Elektrizität ab, zweitens überträgt er auf das Elektroskop einen Teil der positiven, die in der rechten Hand durch Reibung erregt nicht schnell genug in den Fußboden fließen kann.

Daß beide Umstände zugleich wirken, zeigte sich darin, daß das Elektroskop auch, aber schwächer geladen wurde, als ein Anderer, während ich selber rieb, seinen Knopf berührte, und auch geladen wurde, als ich es auf einen isolierten Nebentisch stellte und es mit der Linken berührte, während ich mit der Rechten die andere Tischfläche rieb.

Auch eine bleibende negative Ladung konnte ich dem Elektroskope mitteilen, wenn ich, den Fuß mit der Linken fassend, den Knopf an die unpolierte Unterseite der Platte hielt. Ich benutzte diese Methode auch, um zu sehen, wie lange letztere elektrisch blieb, indem ich in diesem Falle nicht während des Reibens, sondern eine oder einige Sekunden später beide kurz einander berühren ließ. Noch zwei Sekunden nach der Reibung nahm das Elektroskop eine schwache Ladung an.

Ich legte nun ein Papierstück auf den Tisch und auf dieses meine linke Hand, während ich mit der rechten, wie gewöhnlich, die Tischfläche rieb. Beim Aufheben zeigte sich das Papier positiv elektrisch und besonders stark, wenn ich öfter hintereinander die Tischfläche gerieben hatte. Als ich dasselbe Experiment statt des Papiers mit dem Elektrophordeckel wiederholte, konnte ich aus diesem beim Aufheben 1—2 cm lange Funken ziehen. Auch Wasser in einem Porzellanteller konnte ich auf gleiche Weise elektrisieren, so daß ein auf dem Wasser schwimmendes Hollunderkügelchen nachträglich dem Finger folgte.

Es interessierte mich noch zu erfahren, ob die durch die Tischfüße dem Boden zufließende Elektrizität wohl durch andere Tischfüße teilweise wieder aufwärts steigen würde. Ich stellte das Elektroskop auf einen zweiten Tisch, der von ersterem 1 m abstand, und ließ, während ich letzteren rieb, eine andere Person den Knopf des Instrumentes berühren. Es konnte wirklich bei jedem Handstrich ein Zucken der Goldblättchen wahrgenommen werden, das ausblieb, als ich den Nebentisch vom Boden isolierte.

Sind die Tische mit Oelfarbe gestrichen oder nur gehobelt, so sind alle Erscheinungen weniger eklatant, desgleichen wenn sie, wie Auditoriumtische, mit Gas- und Wasserleitung verbunden sind. Aber selbst dann noch können Elektroskope durch gleichzeitige Berührung des Knopfes leicht geladen werden.

Ueber die imaginären Nullstellen der hypergeometrischen Funktion.

Von

A. Hurwitz.

Vorgelegt von F. Klein in der Sitzung am 5. Mai 1906.

Wenn man die Gauß'sche Reihe

$$(1) \quad F(l, m, n, x) = 1 + \frac{l \cdot m}{1 \cdot n} x + \frac{l(l+1) \cdot m(m+1)}{1 \cdot 2 \cdot n(n+1)} x^2 + \dots$$

über ihren Convergenzkreis hinaus analytisch fortsetzt, so erhält man bekanntlich eine in der ganzen Ebene der complexen Veränderlichen x reguläre analytische Funktion, falls man nur diejenigen reellen Werte der Veränderlichen ausschließt, die der Bedingung $x \geq 1$ genügen. Diese Funktion will ich hier als „hypergeometrische Funktion mit den Parametern l, m, n “ bezeichnen. Für den Fall reeller Parameter hat Herr Klein¹⁾ gezeigt, wie man die Anzahl der reellen Nullstellen der hypergeometrischen Funktion aus den Werten der Parameter berechnen kann. Ich habe nun neuerdings gefunden, daß man auch die Anzahl ihrer imaginären Nullstellen in verhältnißmäßig einfacher Weise bestimmen kann. In den folgenden Zeilen möchte ich die Resultate, welche ich in dieser Hinsicht erhalten habe, mittheilen.

Die absoluten Beträge von $1-n$, $l-m$, $n-l-m$ bezeichne ich bez. mit λ , μ , ν , setze also

$$(2) \quad \lambda = |1-n|, \quad \mu = |l-m|, \quad \nu = |n-l-m|.$$

1) Ueber die Nullstellen der hypergeometrischen Reihe, Math. Annalen Bd. 37, S. 573. Vgl. auch meine unter gleichem Titel erschienene Arbeit in Bd. 38 der Math. Annalen (1890), sowie L. Gegenbauer, „Zur Theorie der hypergeometrischen Reihe“, Berichte der Akademie zu Wien (1891) und „Ueber die Wurzeln der hypergeometrischen Reihe“, Monatshefte f. Mathematik Bd. 2.

Aus λ, μ, ν bilde ich ferner die Größen

$$(3) \begin{cases} \lambda_1 = \frac{1}{2}(\lambda - \mu - \nu + 1), & \mu_1 = \frac{1}{2}(\mu - \nu - \lambda + 1), & \nu_1 = \frac{1}{2}(\nu - \lambda - \mu + 1), \\ \varrho = \frac{1}{2}(\lambda + \mu + \nu + 1). \end{cases}$$

Wie in Herrn Kleins Abhandlung möge $E(r)$ die größte ganze Zahl bedeuten, die von r überschritten wird, falls r positiv ist; dagegen sei $E(r) = 0$ für jeden nicht positiven Wert von r . Hiernach wird, wenn r einen positiven nicht ganzzahligen Wert besitzt, $E(r)$ mit der größten ganzen Zahl zusammenfallen, die in r enthalten ist.

Bezüglich der Größen $\lambda, \mu, \nu, \lambda_1, \mu_1, \nu_1, \varrho$ will ich voraussetzen, daß keine derselben eine ganze Zahl ist. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so erfahren die nachstehenden Angaben leicht festzustellende Modificationen.

Es gelten nun, je nachdem $n > 1$ oder $n < 1$ ist, die folgenden Anzahlbestimmungen.

1. Fall: $n > 1$.

Die Anzahl der reellen Nullstellen der hypergeometrischen Funktion beträgt

$$\begin{aligned} E(\nu_1) &\text{ im Intervall } -\infty \dots 0, \\ E(\mu_1) &\text{ im Intervall } 0 \dots 1. \end{aligned}$$

Die Anzahl ihrer imaginären Nullstellen beträgt

$$\pm (E(\lambda_1) + \frac{1}{2}) - \operatorname{sgn} \lambda_1 (E(\lambda_1) + E(1 - \lambda_1)) - E(\nu_1) - E(\mu_1) - \frac{1}{2},$$

wobei das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem $E(\nu_1) + E(\mu_1) + E(1 - \lambda_1)$ gerade oder ungerade ist. Das Symbol $\operatorname{sgn} \lambda_1$ bedeutet, wie üblich, $+1$ oder -1 je nachdem λ_1 positiv oder negativ ist.

Der hier auftretende Ausdruck $\operatorname{sgn} \lambda_1 (E(\lambda_1) + E(1 - \lambda_1))$ stellt, wie man sich leicht überzeugt, die größte ganze Zahl vor, welche in λ_1 enthalten ist.

2. Fall: $n < 1$.

Die Anzahl der reellen Nullstellen der hypergeometrischen Funktion beträgt

$$\begin{aligned} E(\nu_1) + \varepsilon &\text{ im Intervall } -\infty \dots 0, \\ E(\mu_1) + \eta &\text{ im Intervall } 0 \dots 1. \end{aligned}$$

Die Anzahl ihrer imaginären Nullstellen beträgt

$$E(\varrho) - \frac{1}{2} \pm (E(\lambda_1) + \frac{1}{2}) - E(\nu_1) - \varepsilon - E(\mu_1) - \eta.$$

Hier gilt das obere oder untere Vorzeichen, je nachdem $E(1-\mu_1) + E(1-\nu_1) + E(\lambda_1) + E(\rho)$ gerade oder ungerade ist. Ferner hat ε den Wert 0 oder 1, je nachdem $E(\nu_1) + E(1-\mu_1) + E(\lambda_1) + E(\lambda)$ gerade oder ungerade, sowie η den Wert 0 oder 1, je nachdem $E(1-\nu_1) + E(\mu_1) + E(\lambda_1) + E(\lambda)$ gerade oder ungerade ist.

Die Anzahl der imaginären Nullstellen wird in jedem Falle infolge der Vorzeichenbestimmungen eine gerade Zahl, wie es sein muß, da die hypergeometrische Funktion sich selbst conjugirt ist. Die auf die reellen Nullstellen bezüglichen Angaben sind leicht der erwähnten Abhandlung von Herrn Klein zu entnehmen. Was die imaginären Nullstellen angeht, so habe ich ihre Anzahl durch eine eigentümliche Umformung des Integrales $\frac{1}{2\pi i} \int \text{d} \log f(x)$ bestimmt. Diese Umformung gestattet es, allgemein die Anzahl der imaginären Nullstellen einer beliebigen Lösung einer regulären Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche lauter reelle Fundamentallösungen besitzt, auf die Anzahlen der reellen Nullstellen der letzteren zurückzuführen. In dem speziellen Falle der hypergeometrischen Differentialgleichung ergeben sich so unter anderem die oben mitgeteilten Resultate. Eine nähere Begründung der letzteren behalte ich mir für eine ausführlichere Arbeit vor, in welcher ich auch einen neuen, sehr einfachen Beweis für die auf die reellen Nullstellen bezüglichen Sätze mitzuteilen beabsichtige.

Zürich, 24. März 1906.

Calorimetrische Studien. I.

Von

Emil Bose.

Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen, sowie Gemischen von Wasser und Alkoholen und von Alkoholen unter einander, nach Versuchen von E. Bose und A. Müller.

Vorgelegt von W. Voigt in der Sitzung vom 16. Juni 1906.

Bekanntlich besteht zwischen Mischungswärmen und spezifischen Wärmen ein thermodynamischer Zusammenhang derart, daß die Differenz der Wärmekapazitäten der ungemischten und gemischten Substanzen gleich ist der Aenderung der beim Mischen stattfindenden Wärmetönung mit der Temperatur.

Bisher ist weder dieser Zusammenhang noch die von Nernst abgeleitete Gleichung, welche den Zusammenhang angibt zwischen dem Werte der Mischungswärme und den Dampfspannungen der Komponenten über den ungemischten Substanzen und über der Mischung, einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Die hiermit in ihrem ersten Teile vorliegenden calorimetrischen Studien stellen sich die Aufgabe, an möglichst geeignet gewählten Beispielen diese Lücke auszufüllen, soweit das durch calorimetrische Messungen möglich ist. Bei der Wahl der Substanzen mußte erstlich darauf gesehen werden, daß die Wärmekapazität der Gemische möglichst verschieden von der der Komponenten vor der Mischung sei, oder, was dasselbe besagt, daß der Verlauf der Kurve der spezifischen Wärmen der Gemische möglichst von der geraden Verbindungslinie zwischen den Werten der reinen Komponenten abweiche. Nur bei solchen Gemischen war ja eine erhebliche Abhängigkeit der Mischungswärme von der Temperatur vorauszusehen. Schon die wenigen Angaben über spezifische Wärmen von wasser-

haltigen Alkoholen, die bisher vorliegen (Vergl. Landolt und Börnstein, 3. Aufl., wo auch Literatur zusammengestellt ist) ließen in dieser Hinsicht interessante Verhältnisse bei den Wasser-alkoholgemischen voraussehen. Andererseits standen auch Partialdruckmessungen, soweit sich im voraus übersehen ließ, keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegen, sodaß auch in dieser Hinsicht die Gemenge von Wasser mit den niedrigsten Alkoholen günstige Objekte für ein eingehenderes Studium nach den erwähnten Richtungen zu sein schienen. Im vorliegenden ersten Teile meiner Studien seien zunächst die spezifischen Wärmebestimmungen gebracht, ein zweiter Teil wird alsdann die gleichfalls schon abgeschlossenen Versuche über Mischungswärmen enthalten; im Anschluß an diese beiden Teile kann dann das Beobachtungsmaterial bezüglich der Beziehung zwischen spezifischen und Mischungswärmen diskutiert werden. Herr stud. Adolf Müller aus Bremen, der einen großen Teil der spezifischen Wärmebestimmungen nach der von mir ausgearbeiteten Methode ausgeführt hat, ist zur Zeit damit beschäftigt, die Dampfdrucke, speziell die Partialdrucke von Alkohol und Wasser über den Gemischen zu bestimmen und wird späterhin seine Resultate im Anschluß an die vorliegenden Untersuchungen zur Prüfung der Nernstschen Beziehung verwerten.

1. Methode der spezifischen Wärmebestimmungen.

Die Methode, nach welcher die Bestimmungen der spezifischen Wärme ausgeführt wurden, war eine Modifikation der bekannten elektrischen Methode¹⁾. Die Abänderungen bezweckten in erster Linie die Ausführung der Messung möglichst bequem zu gestalten und die Bestimmungen bei beliebigen Temperaturen (also nicht nur in der Gegend von Zimmertemperatur) vornehmen zu können. Deshalb befand sich das eigentliche Calorimeter in einer fast völlig geschlossenen Hülle, welche mit Hülfe einer Wassercirkulation während der kurzen Versuchsdauer auf beliebiger konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Diesen Wassermantel sieht man in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Er bestand aus drei einzelnen von Wasser durchflossenen Teilen, nämlich erstens dem doppelwandigen Cylindergefäß, welches den Boden und die Seiten des eigentlichen Calorimeters umgibt, und das mit einer seitlichen Zuführungsröhre versehen ist, welche gleichzeitig zur Temperaturmessung des Circulationswassers dient; ferner aber aus dem zweiteiligen auseinanderklappbaren Deckel, dessen beide Hälften sich um den

1) S. Pfaundler, Wiener Ber., 1891, 352, sowie Kohlrausch, prakt. Physik.

oberen Teil des Zuführungsrohres für das Mantelgefäß drehen konnten. Die Schlauchverbindungen waren genügend lang, daß

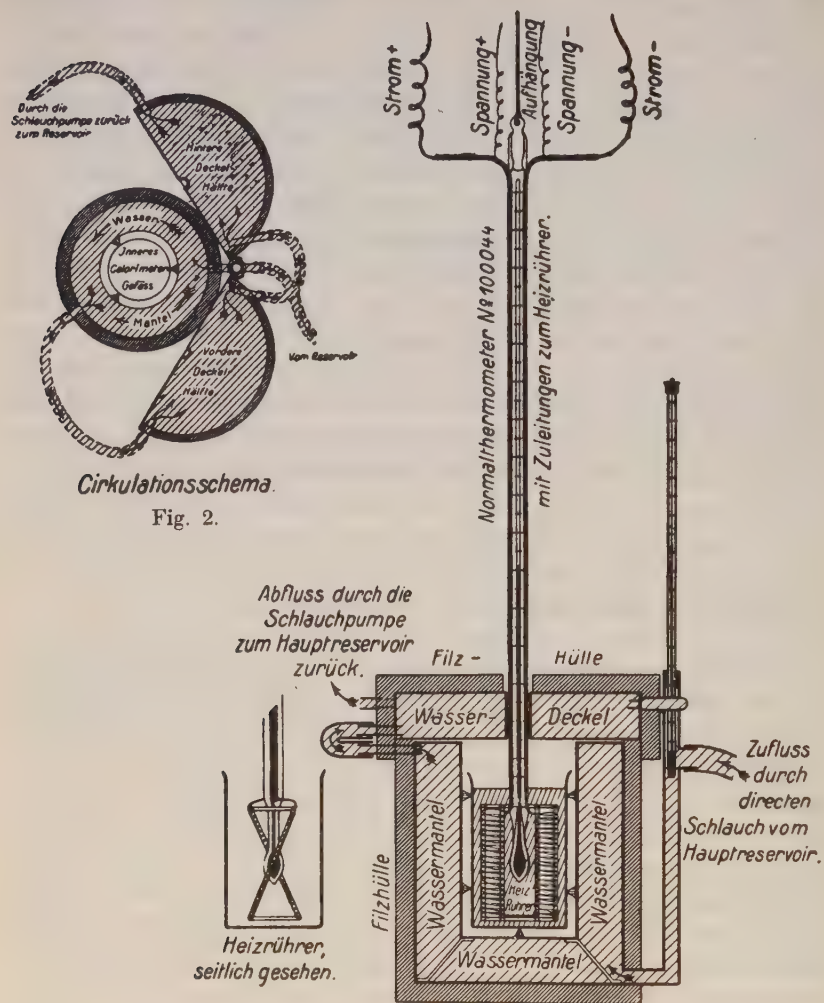


Fig. 2.

Fig. 1.

während des ungestörten Ganges der Cirkulation das innere Calorimeter bequem herausgenommen und wieder an seine Stelle gebracht werden konnte. Die Wassercirkulation wurde durch eine Prytzsche Schlauchpumpe¹⁾ betrieben, welche das Wasser aus einem großen Vorratsgefäß durch die drei Teile der Wärmeschutzeinrichtung hindurch ansaugte und es dann in das Vorratsreservoir

1) Zeitschrift für Instrumentenkunde. 1904.

zurücktrieb. Figur 2 zeigt genau den Verlauf der Cirkulation. Die Prytzsche Schlauchpumpe hat sich auch hier und bei anderen Anordnungen, die bei nächster Gelegenheit beschrieben werden sollen, als ein überaus nützlicher und vielseitig verwendbarer Apparat gezeigt, der für ähnliche Zwecke nur bestens empfohlen zu werden verdient. Bei den bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen ruhte die Cirkulation des Wassers, desgleichen wurde bei den Versuchen von Null Grad ein etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen.

Um möglichst wenig Zugänge zu dem eigentlichen Calorimeter nötig zu haben, wurden Thermometer, Rührer und Heizvorrichtung zu einem Ganzen vereinigt, und es entstand so der thermometrische Heizrührer, welcher in Figur 1 deutlich in seinen Einzelheiten erkennbar ist. Ein geaichtes Normalthermometer, das in $\frac{1}{10}$ Grade geteilt war, erhielt als Stromzuführungen zwei Kupferblechstreifen, welche seiner ganzen Länge nach daran herunter bis in das eigentliche Calorimeter führten und hier den aus einem Glasgerüst und Konstantandrähten bestehenden Heizrührer trugen. Dieser konnte bei der Ausführung der Messungen vermittels der linken Hand des Beobachters in gleichmäßige Hin- und Herbewegung um die Thermometeraxe versetzt werden, während die rechte Hand die Voigtsche Thermometerlupe hielt und die Beobachtungen notierte. Was die eigentliche Ausführung der Messungen betrifft, so ist diesbezüglich folgendes zu bemerken. Um den nicht völlig zu vernachlässigenden Einfluß der Zuleitungen, sowie den das Spannungsmeßinstrument passierenden Strom in ihrem störenden Einfluß auf die Messungen zu eliminieren, wurde derart verfahren, daß von den Angaben der beiden Meßinstrumente die eine, in unserem Falle die des Voltmeters (Präzisionsinstrument von Siemens und Halske), als richtig angesehen wurde, und daß nun durch Aichversuche mit reinem Wasser eine Tabelle für das zweite Meßinstrument, also in unserem speziellen Falle für das Ampèremeter aufgestellt wurde, welche in dem benutzten Skalenbereich für jede Ablesung dieses Instrumentes diejenige Zahl von Ampère angab, welche, mit der gleichzeitigen Angabe des Voltmeters multipliziert, den augenblicklichen wahren Wattverbrauch des Calorimeters ergab. Auf diese Weise ist die ganze Meßvorrichtung gewissermaßen mit reinem Wasser geaicht, ein Verfahren, das natürlich für jedes verwandte Temperaturbereich wiederholt wurde. Die Beziehung zwischen der Angabe des Strommessers und der an ihrer Stelle in Rechnung zu setzenden Ampèrezahl wurde in der Regel mit

Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate zu einer Gleichung zusammengefaßt, welche dann bei jedem Versuch zur Ermittlung der einzusetzenden Stromstärke diente. Zu Zeitmessungen diente ein Chronoskop, das häufiger auf die Richtigkeit seiner Angaben kontrolliert wurde.

Die auf der nächsten Seite folgende Tabelle giebt eine Reihe von solchen Aichversuchen und deren Verwertung zur Berechnung der Formel für die korrigierten Ampèremeterangaben. Daß die am Strommeßinstrument abgelesenen Zahlen und die zugehörigen Ampèrewerte so sehr verschieden sind, beruht einfach darauf, daß das Instrument einen willkürlichen nicht abgeglichenen Nebenschluß trug und also überhaupt nicht direkte Ampèreadlesungen ergab. Die ganze Schaltungsanordnung ist in Figur 3

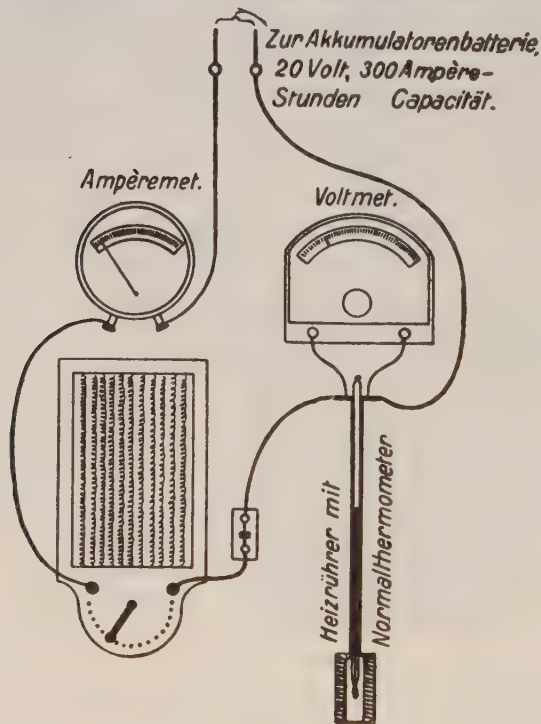


Fig. 3.

skizziert. Die Benutzung verschiedener Stromstärken hatte namentlich den Zweck bei stark verschiedenen Wärmekapazitäten der Calorimeterfüllung nicht allzuverschiedene Versuchsdauern zu ergeben. Es wurde natürlich streng darauf geachtet, daß für die eigentlichen Messungen nur das Bereich von Stromstärken benutzt

wurde, für welches die Aichversuche angestellt waren, sodaß also jede Extrapolation mittels der Aichgleichung vermieden wurde. Die Aichtabelle giebt auch zugleich einen Anhalt betreffs der Genauigkeit der Versuche, es wurde in 18 Versuchen nur zweimal ein Fehler von ein wenig über $\frac{1}{2}\%$ begangen.

Tabelle 1.

Aichversuche mit Wasser nahe bei 0°.

No.	Wasserwert von Calorimeter etc. Rührer u. Wasser	Korrigierte Anfangstemperatur	Korrigierte Endtemperatur	Temperaturanstieg	Zeit des Stromdurchgangs	Mittlere Spannung am Rührer in Volt	Mittlere Ablesung am Dosengalvanometer	Entsprechende Anzahl Ampère aus dem Versuche	Ampères berechnet nach der ausge- glichenen Formel	Differenz der bei- den Ampèrwerte
							x	y	Δ	
78	368,25	+ 2,61	+ 6,97	+ 4,36	179,9	8,096	6,455	4,612	4,603	+ 0,009
79	368,6	3,24	7,71	4,47	179,9	8,204	6,541	4,671	4,660	+ 0,011
80	373,1	3,21	8,86	5,65	179,9	9,272	7,401	5,288	5,262	+ 0,026
81	365,5	2,38	8,36	5,98	183,1	9,338	7,494	5,349	5,330	+ 0,019
82	385,9	2,23	7,75	5,52	180,1	9,318	7,483	5,311	5,322	— 0,011
83	372,4	2,71	8,49	5,78	182,6	9,303	7,478	5,302	5,318	— 0,016
84	381,8	1,37	6,67	5,30	180,0	9,062	7,287	5,191	5,180	+ 0,011
85	390,2	0,99	7,54	6,55	360,0	7,176	5,702	4,140	4,121	+ 0,019
86	408,8	0,79	6,98	6,19	360,0	7,163	5,695	4,106	4,117	— 0,011
87	379,9	1,03	7,65	6,62	360,2	7,145	5,688	4,089	4,112	— 0,023
88	406,2	0,80	7,43	6,63	359,8	7,403	5,845	4,230	4,210	+ 0,020
89	397,2	0,90	9,32	8,42	360,2	8,260	6,606	4,703	4,704	— 0,001
90	401,7	0,61	4,75	4,14	180,0	8,238	6,599	4,693	4,700	— 0,007
91	397,7	0,58	4,75	4,17	180,0	8,218	6,585	4,691	4,690	+ 0,001
92	398,0	0,98	6,06	5,08	180,0	9,099	7,299	5,165	5,188	— 0,023
93	397,4	0,80	5,82	5,02	180,0	8,990	7,224	5,158	5,134	+ 0,024
94	401,8	0,90	5,79	4,89	180,0	8,976	7,203	5,088	5,119	— 0,031
95	398,8	1,60	5,50	3,90	179,8	7,971	6,383	4,541	4,555	— 0,014
										$\Sigma \Delta = + 0,003$

Aus den Versuchen folgt durch Ausgleichsrechnung die Aichgleichung:

$$y = 1,69508 + 0,235711x + 0,033276x^2,$$

gültig zwischen $x = 5,6$ bis $x = 7,5$.

Der mittlere Fehler einer einzelnen Messung beträgt hier 0,017, ist also sicher kleiner als $\frac{1}{2}\%$.

2. Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen.

a. Aethylalkohol.

Messungen über die spezifische Wärme reinen Aethylalkohols liegen in großer Zahl vor. Stellt man die Resultate derselben zusammen, so bemerkt man zunächst, daß sich jedenfalls in dem bisher untersuchten Gebiete von -20 bis $+80$ Grad die spezifische Wärme des Aethylalkohols sehr nahe geradlinig mit der Tempe-

ratur ändert. Dies ermöglicht es, die verschiedenen Bestimmungen übersichtlich in ein Diagramm zusammenzufassen, indem man jede einzelne Bestimmung unter der Mitteltemperatur des untersuchten Intervalles einträgt. Auf diese Weise ist Figur 4 gewonnen

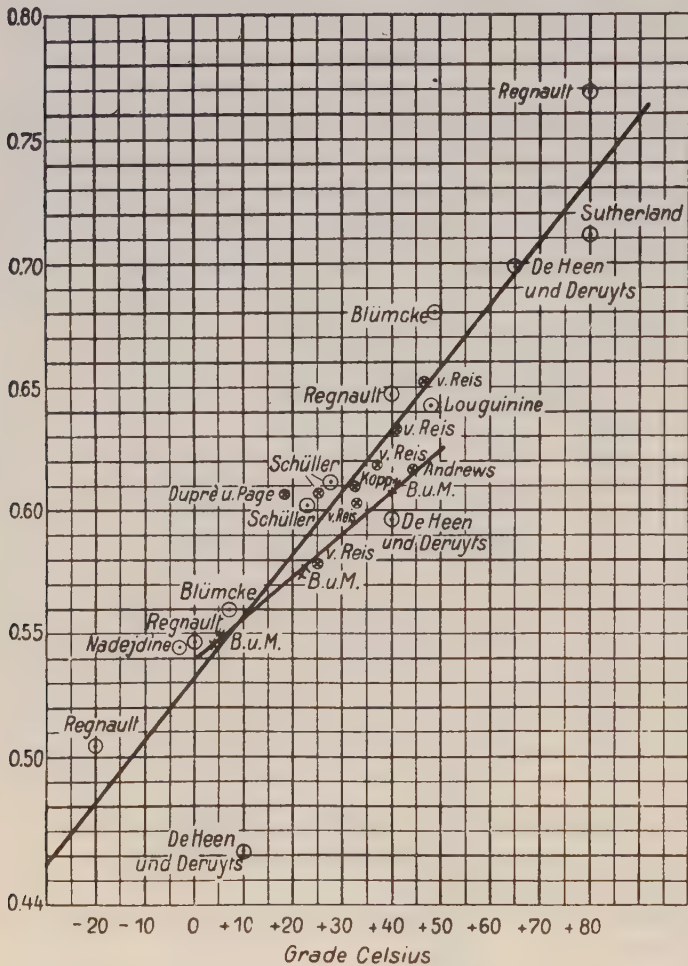


Fig. 4.

worden. Zunächst geht die geradlinige Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur daraus zur Evidenz hervor. Im übrigen aber gehen die Werte bei nahe gleichen Temperaturen oft um viele Prozente auseinander.

Tabelle 2.

Spezifische Wärme des Aethylalkohols. (Ältere Bestimmungen.)

Temperatur	Spezifische Wärme	Beobachter.	Temperatur	Spezifische Wärme	Beobachter.
— 20°	0,505	Regnault ¹⁾ .	(+ 37,7°)	(0,6193)	v. Reis.
— 2,5°	0,545	Nadejdine ²⁾ .	+ 40°	0,597	De Heen u. Deruyts.
0	0,547	Regnault.	+ 40°	0,648	Regnault.
+ 7,5°	0,560	Blümcke ³⁾ .	(+ 40,4°)	(0,6330)	v. Reis.
+ 10°	0,462	De Heen u. Deruyts ⁴⁾ .	(+ 45°)	(0,617)	Andrews ⁵⁾ .
(+ 18,5°)	(0,658)	Dupré u. Page ⁶⁾ .	(+ 47,0°)	(0,6519)	v. Reis.
+ 23°	0,602	Schüller ⁶⁾ .	+ 48°	0,643	Louguinine ¹⁰⁾ .
(+ 25,4°)	(0,5788)	v. Reis ⁷⁾ .	+ 49°	0,680	Blümcke.
(+ 25,5°)	(0,607)	Schüller.	+ 65°	0,699.	De Heen u. Deruyts.
+ 28,2°	0,612	"	+ 80°	0,712	Sutherland ¹¹⁾ .
(+ 33°)	(0,615)	Kopp ⁸⁾ .	+ 80°	0,769	Regnault.
(+ 33,2°)	(0,6037)	v. Reis.			

Legt man den in der Figur 3 mit \odot bezeichneten und in Tabelle 2 zahlenmäßig ohne Klammer ¹²⁾ angegebenen Werten gleiches Gewicht bei und faßt sie durch Ausgleichsrechnung in eine lineare Gleichung zusammen, so ergibt sich, daß für Aethylalkohol nach den älteren Bestimmungen

$$c_i = 0,5323 + 0,002518 t$$

ist. Gegen diese Art der Zusammenfassung läßt sich meines Erachtens nur einwenden, daß aller Wahrscheinlichkeit nach der de Heen und Deruytssche Wert für + 10 Grad wohl zweifellos unrichtig sein muß, und daß andererseits den Regnaultschen Werten vielleicht ein höheres Gewicht beigelegt werden müsse. Dagegen habe ich nur zu erwidern, daß im allgemeinen für die spezifische Wärme der Alkohole nur zu leicht zu hohe Werte gefunden werden können, da schon ein geringer Wassergehalt die Werte beträchtlich erhöht. Es verdienen demnach im allgemeinen die niedrigeren Werte mehr Vertrauen als die höheren. Aus diesem Grunde glaubte ich einerseits den Regnaultschen Bestimmungen nicht höheres Gewicht beilegen zu sollen, andererseits aber auch den recht stark aus der Reihe fallenden Wert von De Heen und

1) Mém. de l'Acad. **26**, 262 (1862).2) J. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 222 (1884); Exner, Repert. **20**, 446 (1884).3) Wied. Ann. **25**, 154 (1885).4) Bull. de Belg. (3) **15**, 168 (1888).5) Phil. Trans. London **159**, 1, 591 (1869); Pogg. Ann. Erg. **5**, 221 (1871).6) Pogg. Ann. Erg. **5**, 116, 192 (1871).7) Wied. Ann. **13**, 447 (1881).8) Pogg. Ann. **75**, 98 (1848).9) Quart. J. of the Chemical Soc. of London (1848); Pogg. Ann. **75**, 501 (1848).10) Ann. chim. phys. (7) **13**, 289 (1898).11) Phil. Mag. (5) **26**, 298 (1888).

12) Vgl. folgende Seite Zeile 5—8.

Deruyts nicht ausschließen zu sollen. Im Grunde kommt ja auch wenig darauf an, da die ganze Zusammenfassung nur den Wert beanspruchen kann, das ältere Beobachtungsmaterial zu einem einigermaßen wahrscheinlichen Werte zu vereinigen.

Uebrigens habe ich späterhin noch eine Reihe anderer Angaben aufgefunden, die in der Figur 3 mit \oplus bezeichnet und in der Tabelle 2 eingeklammert angegeben sind, welche das Bild kaum wesentlich ändern.

Die vom Verfasser, sowie unter dessen Anleitung von Herrn A. Müller mit großer Sauberkeit ausgeführten Versuche beziehen sich auf drei Temperaturintervalle und ergeben ebenfalls eine sehr nahe geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur in dem untersuchten Gebiete. Die einzelnen Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt und lassen sich in vorzüglicher Weise durch eine lineare Gleichung darstellen, wobei der mittlere Fehler eines Einzelversuches sogar noch etwas kleiner ausfällt als bei den Aichversuchen mit Wasser. Diesem erfreulichen Resultate, hier und beim Propylalkohol, stehen dagegen bei den später mitzuteilenden Versuchen an Mischungen leider des öfteren Fälle gegenüber, wo zwischen Versuchen bei demselben Prozentgehalt oft erheblich größere Abweichungen gefunden wurden.

Tabelle 3.

Spezifische Wärme des Aethylalkohols bei verschiedenen Temperaturen. (Eigene Beobachtungen.)

Nummer des Versuches	Ins Calorimeter eingewogene Menge Alkohol	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- suche	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
159	304,9	8,285	4,696	180,0	9,11	5,65	0,5501	0,5492	+ 0,0009
160	302,7	7,262	4,174	179,8	7,13	5,07	0,5506	0,5482	+ 0,0024
161	316,4	7,116	4,078	179,8	6,60	4,76	0,5465	0,5477	— 0,0012
7	279,8	7,506	4,196	149,8	6,37	22,09	0,5754	0,5761	— 0,0007
16	290,9	9,257	5,152	120,0	7,44	23,12	0,5773	0,5789	— 0,0016
138	285,6	7,243	4,061	180,2	6,64	41,71	0,6119	0,6104	+ 0,0015
139	295,7	7,248	4,059	180,1	6,44	41,88	0,6121	0,6107	+ 0,0014
140	293,3	7,222	4,044	180,6	6,49	40,52	0,6077	0,6084	— 0,0007

Die Resultate lassen sich in die lineare Gleichung zusammenfassen:

$$c_s = 0,5396 + 0,001698 t.$$

Mittlerer Fehler des Einzelversuchs: 0,0015.

b. Propylalkohol.

Zunächst sei hervorgehoben, daß unter der Bezeichnung Propylalkohol in der vorliegenden Veröffentlichung stets der normale Propylalkohol, also n-Propylalkohol und niemals Isopropylalkohol zu verstehen ist. Von Bestimmungen der spezifischen Wärme dieser Substanz liegen nur vier vor, aus denen a priori nicht viel über den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur zu schließen ist. Es fanden nämlich:

Nadejdine ¹⁾	zwischen	- 20	und	+ 12 Grad	0,5186
Pagliani ²⁾	"	+ 21	"	+ 23	" 0,659
Louguinine ³⁾	"	+ 21	"	+ 90	" 0,675
v. Reis ⁴⁾	"	16,5	"	42,2	" 0,5882
"	"	20,6	"	53,4	" 0,6113
"	"	20,4	"	65,2	" 0,6296
"	"	19,5	"	78,5	" 0,6481
"	"	20,7	"	90,8	" 0,6677.

Aus unseren Versuchen scheint unzweifelhaft hervorzugehen, daß der Wert von Pagliani ganz erheblich zu hoch ist. Die von uns gefundenen Werte sind erheblich niedriger als diejenigen von Pagliani und Louguinine, auch kleiner als die Zahlen von v. Reis, stimmen dagegen vorzüglich mit dem Werte Nadejdines, da sich für dessen Mitteltemperatur aus unserer Formel 0,5211 berechnet. Vergl. auch die Darstellung in Figur 5 (S. 288).

Im übrigen besteht nach unseren Resultaten auch beim Propylalkohol zweifellos ein proportionales Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über unsere Versuche und deren Ergebnisse und über die Genauigkeit, mit welcher der geradlinige Verlauf der spezifischen Wärme für das untersuchte Temperaturintervall erfüllt zu sein scheint.

1) J. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 222 (1884); Exner, Repert. **20**, 446 (1884).

2) Cim. (3) **11**, 229 (1882).

3) Ann. chim. phys. (7) **13**, 289 (1893).

4) Wied. Ann. **13**, 447 (1881).

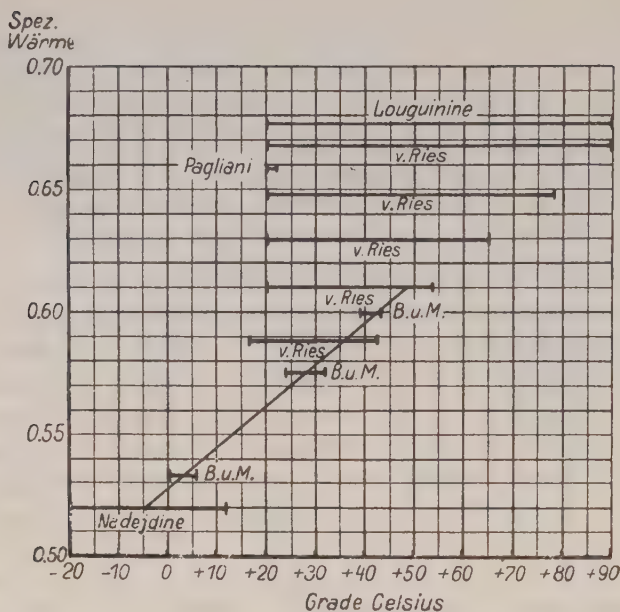


Fig. 5.

Tabelle 4.

Spezifische Wärme des Propylalkohols bei verschiedenen Temperaturen. (Eigene Beobachtungen.)

Numer des Versuches	Ins Calorimeter eingewogene Menge Propylalkohol	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
133	291,3	7,211	4,112	149,9	6,20	3,52	0,5332	0,5338	— 0,0006
134	297,3	7,161	4,104	150,3	6,07	3,10	0,5312	0,5331	— 0,0019
135	298,5	7,096	4,110	151,4	6,01	3,14	0,5346	0,5332	+ 0,0014
45	288,1	8,107	4,544	180,0	8,58	27,66	0,5754	0,5747	+ 0,0007
46	289,3	7,230	4,020	180,0	6,85	27,32	0,5755	0,5741	+ 0,0014
151	301,4	7,148	3,946	179,9	6,20	40,26	0,5959	0,5960	— 0,0001
152	306,0	7,154	3,944	179,8	6,09	41,91	0,5983	0,5988	— 0,0005
153	299,0	6,542	3,605	180,0	5,18	44,23	0,6015	0,6027	— 0,0012

Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich die Gleichung:

$$c_t = 0,5279 + 0,001692 t.$$

Mittlerer Fehler des Einzelversuchs: 0,0012.

Vergleicht man die Werte der spezifischen Wärme beim Aethyl- und Propylalkohol mit einander, so zeigt sich, daß bei gleichen Temperaturen die spezifische Wärme des letzteren stets etwas mehr als zwei Prozent kleiner ist als die des ersteren. Auffallend ist aber besonders, in welchem Grade die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme bei den beiden Stoffen übereinstimmen. Dagegen zeigt der nächst niedrigere Repräsentant der Reihe der Alkohole, der Methylalkohol, schon ein erheblich komplizierteres Verhalten. Die Kurve der spezifischen Wärme verläuft durchaus nicht geradlinig. Es ist eine bekannte Erscheinung, für die sich die mannigfaltigsten Beispiele anführen lassen, daß die ersten Glieder homologer Reihen organischer Verbindungen ganz erheblich abweichende Eigenschaften zeigen; dies zeigt sich also auch hier wieder bestätigt, da Wasser und Methylalkohol völlig von den nächst höheren Gliedern Aethyl- und Propylalkohol abweichen.

c. Methylalkohol.

Von älteren Bestimmungen der spezifischen Wärme des reinen Methylalkohols liegen mir folgende Werte vor; es findet

Regnault ¹⁾	zwischen + 5	und + 10 Grad	0,5901
"	" 10	" 15	" 0,5868
"	" 15	" 20	" 0,6009
Lecher ²⁾	" 5	" 13	" 0,624
Kopp ³⁾	" 23	" 43	" 0,645
Dupré ⁴⁾	" 18	" 60	" 0,583
v. Reis ⁵⁾	" 15,5	" 34,9	" 0,6187
"	" 19,6	" 45,0	" 0,6308
"	" 18,1	" 50,3	" 0,6400
"	" 20,5	" 62,3	" 0,6583
Andrews ⁶⁾	" 12	" 60	" 0,613.

In der folgenden Tabelle sind die von uns gefundenen Werte zusammengestellt und es scheint uns danach zweifellos, daß die von Lecher und von Kopp angegebenen Werte bei weitem zu hoch sind, während die Regnaultschen Werte sich gut um die

1) Ann. de chim. (3) **1**, 129 (1841).

2) Wien. Ber. **76**, (2) 937 (1877).

3) Pogg. Ann. **75**, 98 (1848).

4) Proc. Roy. Soc. **20**, 336 (1872); Pogg. Ann. **118**.

5) Wied. Ann. **13**, 447 (1881).

6) Quart. J. of the Chem. Soc. of London 1848; Pogg. Ann. **75**, 501 (1848).

unsrigen gruppieren (Vergl. Tabelle 5). Es gilt auch hier wie bei den anderen Alkoholen, daß die Substanzen vorwiegend nur mit solchen Verunreinigungen auftreten, welche die spezifische Wärme erheblich zu hoch ausfallen lassen; so daß im allgemeinen die niedrigsten Werte bei gegebener Temperatur die größte Wahrscheinlichkeit für sich haben. Auf den Verlauf der spezifischen Wärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich aus den alten Versuchen keinerlei Schlüsse ziehen. Die von uns für drei verschiedene Temperaturbereiche gefundenen Werte sind neben den älteren Zahlwerten als Mittelwerte in die Skizze Figur 6 eingezeichnet und im einzelnen in Tabelle 5 zusammen-

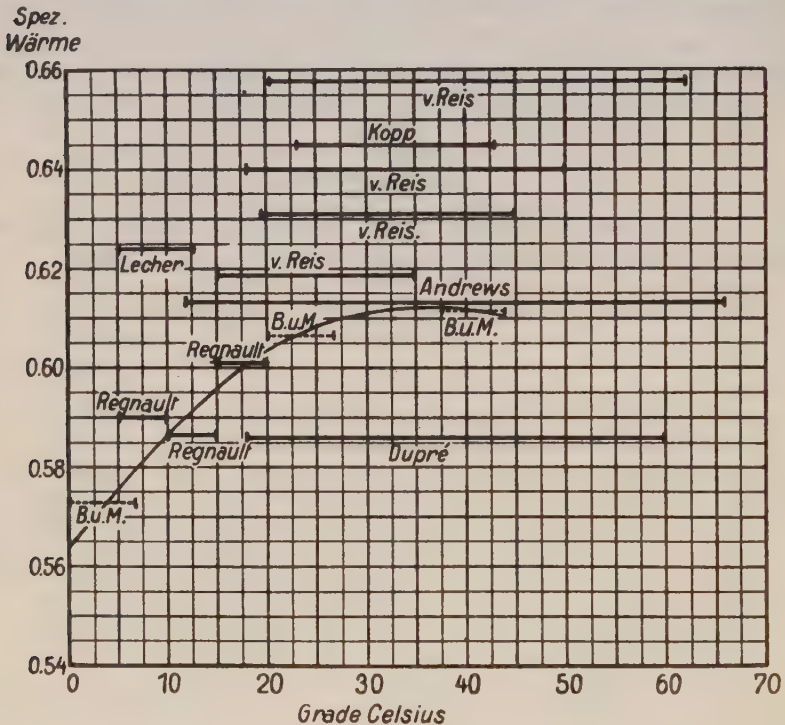


Fig. 6.

gestellt. Die geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur ist hier völlig verschwunden, vielmehr scheint der Verlauf im weiteren ein ausgeprägtes Maximum zeigen zu wollen. Ueber eigenartige Erscheinungen, welche dieser Verlauf der spezifischen Wärme bei den Mischungswärmen bedingt, wird späterhin in einem anderen Teile dieser Untersuchungen zu berichten sein.

Tabelle 5.

Spezifische Wärme des Methylalkohols als Funktion
der Temperatur. (Eigene Beobachtungen.)

Numer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Methylalkohol	Mittlere Spannung am Heizführer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
129	293,2	7,203	4,160	180,0	6,84	3,64	0,5727	0,5728	— 0,0001
131	285,0	7,210	4,114	149,8	5,91	4,05	0,5742	0,5738	+ 0,0004
132	289,0	7,206	4,103	149,7	5,84	3,20	0,5714	0,5717	— 0,0003
24	288,1	7,308	4,080	180,0	6,74	23,39	0,6050	0,6064	— 0,0014
25	291,1	7,305	4,078	180,0	6,60	23,46	0,6081	0,6065	+ 0,0016
172	272,2	6,311	3,573	180,4	5,33	41,51	0,6112	0,6114	— 0,0002
173	274,6	6,974	3,903	180,1	6,37	40,52	0,6115	0,6117	— 0,0002
174	281,8	7,022	3,900	179,7	6,24	39,93	0,6120	0,6119	+ 0,0001
					Reg- nault	7,5	0,5901	0,5816	+ 0,0095
						12,5	0,5868	0,5915	— 0,0047
						17,5	0,6009	0,5994	+ 0,0015

Ich fasse die Beobachtungen zusammen in die Gleichung:

$$c_t = 0,5634 + 0,002715t - 0,0000376t^2.$$

Der mittlere Fehler fällt bei den Methylversuchen im ganzen noch erheblich kleiner aus als bei den beiden anderen Alkoholen. Ich messe dem Umstande aber keine Bedeutung bei und möchte vielmehr der Ueberzeugung Ausdruck geben, daß hier eher etwas größere einseitige Fehler anzunehmen sind, die in der ausgeglichenen Formel, zumal diese notgedrungen dreikonstantig gewählt werden mußte, nicht zum Vorschein kommen können. Der Grund zu dieser Annahme wird späterhin bei der zusammenfassenden Diskussion mit den Resultaten der Mischversuche zu Tage treten. Im ganzen aber glaube ich weder unvorsichtig noch unbescheiden zu sein, wenn ich annehme, daß die durch die drei zusammenfassenden Formeln für die spezifischen Wärmen der drei untersuchten Alkohole gegebenen Werte in keinem Falle mit mehr als $\frac{1}{2}$ Prozent Fehler behaftet sein können; höchstens möchte ich den Werten für Methylalkohol bei höheren Temperaturen etwas größere Fehlermöglichkeit offenhalten, da wegen der Flüchtigkeit dieser Substanz zumal ziemlich in der Nähe des Siedepunktes die Schwierigkeiten dort erheblich größer sich gestalten. Ich kann im übrigen nur nochmals betonen, daß ich meine eigenen Werte

eher immer noch für etwas zu hoch als für zu niedrig ansehe, wofür ebenfalls bei der späteren Erörterung der Mischungswärmen der Grund sich ergeben wird.

3. Spezifische Wärmebestimmungen an Aethylalkohol-Wassergemischen.

Im Nachfolgenden sind zunächst die Versuche für die einzelnen Temperaturbereiche und Alkohol-Wassergemische tabellarisch zusammengestellt. Da der Verlauf der Kurven für die spezifischen Wärmen als Funktion der Zusammensetzung ein recht komplizierter ist, mußte auf die Zusammenfassung in eine Gleichung vorerst verzichtet werden.

a. Versuche zwischen 0 und 6 Grad Celsius.

Tabelle 6.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke am Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchgangs in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifi- sche Wärme
					Aethyl- alkohol	Wasser			
165	362,5	8,203	4,673	180,2	8,55	91,45	4,21	2,19	1,0377
166	360,1	8,187	4,687	179,8	"	"	4,23	2,43	1,0381
162	344,4	8,228	4,701	180,6	16,35	83,65	4,46	2,53	1,0405
163	352,2	8,254	4,704	149,2	"	"	3,60	2,65	1,0466
164	346,9	9,247	5,270	119,9	"	"	3,69	3,42	1,0449
167	356,5	8,170	4,675	180,2	24,43	75,57	4,32	2,28	1,0233
168	364,1	8,160	4,673	180,1	"	"	4,23	2,21	1,0217
169	355,6	8,129	4,651	180,1	33,52	66,48	4,49	2,38	0,9743
170	350,9	7,302	4,215	181,5	"	"	3,70	2,85	0,9826
171	335,9	8,123	4,680	180,1	48,70	51,30	5,27	2,71	0,8670
172	330,2	7,294	4,195	180,6	"	"	4,33	2,32	0,8754
173	331,8	7,301	4,193	179,9	71,49	28,51	5,10	2,92	0,7297
174	319,1	7,303	4,194	119,8	"	"	3,50	3,81	0,7351
175	309,9	7,336	4,194	182,6	83,62	16,38	6,11	3,71	0,6575
176	312,7	7,289	4,182	180,1	"	"	5,92	3,19	0,6575

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 2,77°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Aethylalkohols: 0,5443.

Mittlerer Temperaturanstieg bei den Versuchen: 4,48°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Versuchsreihe: 0,53° bis 5,01°.

b. Versuche zwischen 20 und 26 Grad Celsius.

Tabelle 7.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezif- sche Wärme
					Aethyl- alkohol	Wasser			
23	366,4	9,266	5,170	180,0	6,04	93,96	5,35	21,61	1,0076
12	353,4	9,144	5,113	180,0	16,67	83,33	5,32	22,10	1,0246
20	354,2	9,180	5,120	239,8	"	"	7,07	23,07	1,0305
19	355,1	9,173	5,126	179,7	24,01	75,99	5,27	22,83	1,0341
11	349,0	9,172	5,128	180,0	34,98	65,02	5,59	22,29	0,9914
18	348,4	9,209	5,138	180,0	"	"	5,66	22,24	0,9862
21	337,7	8,126	4,580	180,0	39,91	60,09	4,65	22,72	0,9722
10	337,8	8,120	4,567	180,0	51,17	48,83	5,00	21,90	0,8973
13	335,6	8,073	4,558	180,0	"	"	4,92	23,19	0,9109
15	311,2	9,204	5,140	180,0	63,24	36,76	7,35	24,87	0,8384
14	320,6	8,201	4,620	180,0	66,45	33,55	5,98	22,29	0,8004
8	312,0	7,396	4,134	180,0	76,63	23,37	5,30	23,65	0,7446
17	298,2	9,223	5,143	180,0	86,41	13,59	9,35	24,77	0,6781
22	298,2	7,179	4,010	150,0	"	"	4,66	25,22	0,6891

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 23,05°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Aethylalkohols: 0,5787.

Mittlerer Temperaturanstieg bei den Versuchen: 5,82°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 20,14° bis 25,96°.

c. Versuche zwischen 38 und 43 Grad Celsius.

Tabelle 8.

119	383,3	6,472	3,617	179,9	5,02	94,98	2,48	41,84	1,0170
120	381,4	7,146	3,943	180,1	13,57	86,43	2,99	39,62	1,0216
121	360,3	6,543	3,676	180,1	20,12	79,88	2,69	39,24	1,0239
122	356,6	7,231	4,052	179,7	"	"	3,28	42,00	1,0309
123	346,6	7,178	4,018	179,9	33,27	66,73	3,39	43,04	1,0092
124	357,3	6,487	3,649	179,2	"	"	2,71	40,32	1,0021
125	353,9	6,478	3,642	180,1	39,45	60,55	2,79	40,25	0,9831
126	341,2	7,292	4,087	180,1	49,64	50,36	3,90	38,87	0,9168
127	340,3	6,554	3,682	180,0	"	"	3,15	40,14	0,9214
128	328,9	6,522	3,663	179,6	60,12	39,88	3,43	39,14	0,8604
129	339,8	7,171	4,012	180,1	"	"	4,03	39,16	0,8570
130	320,9	7,241	4,084	180,2	73,27	26,73	4,67	42,05	0,7999
133	331,8	7,243	4,079	179,7	"	"	4,52	41,38	0,7979
131	321,7	7,197	4,040	179,8	78,48	21,52	4,81	39,92	0,7576
132	321,9	6,508	3,666	180,2	"	"	3,85	44,56	0,7794

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 40,77°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Aethylalkohols: 0,6088.

Mittlerer Temperaturanstieg bei den Versuchen: 3,51°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 39,02° bis 42,52°.

4. Spezifische Wärmebestimmungen an Propylalkohol-Wassergemischen.

Auch hier ist zunächst nur das Beobachtungsmaterial zusammengestellt; Bemerkungen dazu sollen späterhin gemacht werden.

a. Versuche zwischen 0 und 5 Grad Celsius.

Tabelle 9.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozent		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (Wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifi- sche Wärme
					Propyl- alkohol	Wasser			
140	360,8	7,941	4,548	180,0	7,08	92,92	3,97	2,89	1,0404
141	358,0	8,981	5,119	179,8	"	"	5,10	2,65	1,0373
138	361,8	8,962	5,102	180,1	14,22	85,78	4,91	2,55	1,0637
139	363,6	8,981	5,112	180,1	"	"	4,92	2,61	1,0606
136	363,1	8,946	5,092	180,1	17,90	82,10	4,80	2,47	1,0809
137	361,8	8,952	5,107	180,1	"	"	4,84	2,52	1,0796
156	336,0	7,927	4,549	179,7	22,78	77,22	4,05	2,15	1,0906
157	349,1	7,901	4,527	180,1	"	"	3,90	1,99	1,0850
158	343,6	7,896	4,519	180,1	"	"	3,92	2,03	1,0938
146	345,0	7,884	4,501	180,2	29,99	70,01	4,12	2,26	1,0289
147	341,6	7,879	4,501	180,1	"	"	4,11	2,26	1,0404
144	359,2	7,931	4,518	180,0	38,44	61,56	4,23	2,27	0,9701
145	336,8	7,887	4,501	180,3	"	"	4,50	2,30	0,9619
142	346,5	9,004	5,118	180,5	48,86	51,14	6,20	3,24	0,8792
143	344,7	7,907	4,514	180,1	"	"	4,77	2,39	0,8879
150	315,7	7,164	4,071	179,9	58,20	41,80	4,54	2,50	0,8242
151	324,3	7,097	4,064	180,0	"	"	4,39	2,39	0,8222
148	324,4	7,131	4,069	180,5	69,59	30,41	4,83	2,68	0,7496
149	318,5	7,124	4,059	180,0	"	"	4,90	2,56	0,7468
154	319,8	7,039	4,063	180,1	74,80	25,20	5,04	2,66	0,7138
155	305,2	7,031	4,059	180,1	"	"	5,23	2,78	0,7171
152	308,3	7,049	4,069	179,7	84,26	15,74	5,69	2,95	0,6501
153	307,8	7,058	4,069	180,1	"	"	5,72	2,99	0,6503

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 2,53°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Propylalkohols: 0,5322.

Mittlerer Temperaturanstieg während der Versuche: 4,73°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 0,19 bis 4,89°.

b. Versuche zwischen 21 und 27 Grad Celsius.

Tabelle 10.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austausch korrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifi- sche Wärme
					Propyl- alkohol	Wasser			
51	356,3	8,246	4,640	180,0	10,94	89,06	4,23	22,00	1,0471
53	349,0	9,313	5,175	180,0	"	"	5,49	24,00	1,0364
60	352,6	9,373	5,189	180,0	19,48	80,52	5,41	24,03	1,0516
62	356,2	9,147	5,102	179,8	"	"	5,09	24,54	1,0612
50	334,2	8,304	4,662	180,0	31,86	68,14	4,72	22,07	1,0078
54	344,8	9,292	5,170	180,0	"	"	5,75	24,10	1,0200
63	333,8	9,149	5,106	180,0	44,31	55,69	6,12	25,00	0,9359
61	333,7	9,266	5,155	179,8	"	"	6,30	24,73	0,9284
52	321,9	8,227	4,605	180,0	58,75	41,25	5,62	23,74	0,8512
56	322,8	9,249	5,146	180,2	"	"	7,10	23,76	0,8443
55	306,3	7,289	4,044	180,0	74,83	26,17	5,22	22,58	0,7408
57	316,8	7,231	4,015	180,0	"	"	4,96	23,78	0,7443
58	299,2	7,302	4,044	180,0	89,41	10,59	6,08	23,68	0,6447
59	302,8	7,261	4,017	180,0	"	"	5,89	24,16	0,6506

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 23,87°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Propylalkohols: 0,5680.

Mittlerer Temperaturanstieg während der Versuche: 5,57°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 21,09° bis 26,65°.

c. Versuche zwischen 38 und 43 Grad Celsius.

Tabelle 11.

141	364,6	6,323	3,612	180,1	10,09	89,91	2,54	42,65	1,0177
142	364,7	6,992	3,936	180,6	"	"	3,07	40,59	1,0170
143	347,9	6,981	3,941	181,0	20,11	79,89	3,18	39,72	1,0301
144	342,1	6,301	3,607	179,9	30,08	69,92	2,77	40,38	0,9848
145	346,9	7,029	3,956	180,1	"	"	3,37	40,35	0,9777
146	328,1	6,967	3,952	180,1	40,20	59,80	3,65	39,90	0,9408
147	328,5	6,387	3,607	180,1	"	"	3,02	40,77	0,9510
148	289,4	6,413	3,599	179,9	49,88	50,12	3,59	39,87	0,8998
149	290,8	7,046	3,937	180,1	"	"	4,34	39,96	0,8910
150	336,9	7,009	3,960	179,9	59,98	40,02	3,95	39,36	0,8493
151	311,7	7,029	3,963	180,0	85,55	14,45	5,06	40,33	0,7084
152	313,8	7,040	3,959	179,8	"	"	5,01	40,49	0,7108
153	319,0	6,472	3,602	180,3	"	"	4,09	41,66	0,7197

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 40,46°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Propylalkohols: 0,5964.

Mittlerer Temperaturanstieg während eines Versuchs: 3,66°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 38,63° bis 42,29°.

5. Spezifische Wärmebestimmungen an Methylalkohol-Wassergemischen.

a. Versuche zwischen 0 und 6 Grad Celsius.

Tabelle 12.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifische Wärme
					Methyl- alkohol	Wasser			
119	364,8	7,871	4,532	180,1	3,68	96,32	3,96	2,12	1,0183
113	347,7	8,992	5,153	182,8	5,36	94,64	5,44	2,81	1,0243
117	351,9	7,897	4,561	180,0	8,32	91,68	4,12	2,10	1,0233
118	348,8	7,838	4,514	180,0	"	"	4,09	2,14	1,0212
96	344,5	8,113	4,653	179,9	10,00	90,00	4,45	2,23	1,0123
97	341,6	8,102	4,656	180,2	"	"	4,46	2,36	1,0195
115	358,5	8,977	5,137	180,1	13,95	86,05	5,27	2,73	1,0060
100	346,5	8,082	4,619	180,2	20,10	79,90	4,57	2,41	0,9691
101	357,4	8,076	4,622	180,0	"	"	4,44	2,52	0,9672
102	335,8	8,039	4,620	180,1	29,03	70,97	4,86	2,49	0,9320
103	348,5	8,040	4,620	180,1	"	"	4,68	2,48	0,9343
104	345,3	8,043	4,623	180,0	"	"	4,74	2,45	0,9310
105	346,8	8,035	4,616	179,9	"	"	4,70	2,60	0,9323
106	333,3	8,068	4,624	179,8	40,31	59,69	5,28	2,73	0,8660
107	338,7	8,064	4,620	180,1	"	"	5,21	2,75	0,8615
108	345,5	8,048	4,613	180,0	"	"	5,07	2,74	0,8655
109	337,5	8,053	4,615	180,1	"	"	5,20	2,75	0,8641
110	327,2	8,006	4,581	180,1	50,10	49,90	5,60	2,90	0,8126
111	329,8	7,969	4,566	179,9	"	"	5,40	3,00	0,8299
112	323,1	7,964	4,565	180,1	"	"	5,59	2,89	0,8169
120	328,3	9,229	5,313	149,6	60,75	39,25	6,59	3,54	0,7616
121	330,5	7,151	4,131	180,3	"	"	4,72	2,40	0,7676
122	321,8	7,144	4,128	180,1	71,66	28,34	5,19	2,67	0,7104
123	324,3	7,127	4,113	180,1	"	"	5,09	2,61	0,7151
125	315,2	7,053	4,078	180,1	80,23	19,77	5,43	2,87	0,6725
127	311,6	7,030	4,076	180,1	90,01	9,99	5,85	3,02	0,6253

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 2,63°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Methylalkohols: 0,5703.

Mittlerer Temperaturanstieg beim Versuch: 5,00°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 0,13° bis 5,13°.

b. Versuche zwischen 21 und 28 Grad Celsius.

Tabelle 13.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifi- sche Wärme
					Methyl- alkohol	Wasser			
36	367,1	9,446	5,250	181,2	12,18	87,82	5,63	23,96	0,9973
37	370,9	9,363	5,196	179,6	"	"	5,43	24,68	0,9938
42	343,9	7,214	4,015	240,0	23,44	76,56	4,69	26,34	0,9834
43	353,7	9,173	5,119	180,2	"	"	5,56	26,65	0,9830
32	349,2	9,224	5,144	180,0	34,46	65,54	5,76	24,34	0,9691
33	344,6	9,213	5,145	180,0	"	"	5,81	25,45	0,9721
38	366,8	9,343	5,200	180,0	"	"	5,71	24,66	0,9542
39	345,4	9,330	5,195	180,2	46,63	53,37	6,54	25,19	0,8778
30	320,9	9,238	5,160	180,2	61,85	38,15	7,56	23,61	0,7965
31	337,0	9,238	5,160	180,0	"	"	7,19	23,45	0,7988
28	313,4	7,290	4,060	180,0	74,65	25,35	5,29	22,20	0,7170
40	309,4	7,294	4,052	180,2	"	"	5,23	25,13	0,7350
26	304,3	7,298	4,072	180,0	86,03	13,97	5,81	22,59	0,6704
27	312,0	6,552	3,600	179,8	"	"	4,52	22,16	0,6673
41	302,2	7,296	4,051	180,0	"	"	5,79	25,49	0,6734

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 24,39°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Methylalkohols: 0,6072.

Mittlerer Temperaturanstieg beim Versuch: 5,77°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 21,41° bis 27,27°.

c. Versuche zwischen 38 und 43 Grad Celsius.

Tabelle 14.

154	365,5	6,284	3,582	180,1	10,02	89,97	2,54	39,96	0,9999
155	350,1	6,913	3,906	180,1	"	"	3,22	40,22	0,9850
156	345,6	6,939	3,916	180,2	19,97	80,03	3,34	39,89	0,9675
157	357,5	6,284	3,582	180,0	"	"	2,61	39,92	0,9929
158	340,9	6,282	3,585	179,9	29,98	70,02	2,80	40,55	0,9675
159	341,4	6,950	3,926	180,1	"	"	3,46	40,20	0,9473
160	332,1	6,314	3,589	179,9	39,96	60,04	3,02	39,66	0,9231
161	320,5	6,978	3,937	180,1	"	"	3,85	39,82	0,9085
162	316,6	6,296	3,588	179,8	50,01	49,99	3,31	39,89	0,8758
163	335,6	6,966	3,922	180,3	"	"	3,81	39,73	0,8731
164	327,4	7,018	3,963	180,9	60,14	39,86	4,25	39,45	0,8152
165	317,8	6,320	3,594	180,0	"	"	3,51	39,91	0,8256
166	312,2	6,967	3,907	180,1	70,02	29,98	4,57	40,17	0,7697
167	310,2	6,342	3,566	180,3	"	"	3,75	40,28	0,7851
168	305,2	6,356	3,564	180,7	80,05	19,95	4,12	40,34	0,7256
169	296,9	7,016	3,909	180,2	"	"	5,14	39,91	0,7198
170	288,2	6,989	3,905	180,5	90,39	9,61	5,67	40,22	0,6647
171	282,6	6,370	3,581	180,5	"	"	4,75	42,14	0,6763

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 40,13°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Methylalkohols: 0,6122.

Mittlerer Temperaturanstieg beim Versuch: 3,76°.

Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 38,25° bis 42,01°.

6. Spezifische Wärmebestimmungen an Gemischen zweier Alkohole.

Der Vollständigkeit wegen wurden auch eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen es galt, die spezifische Wärme von Gemischen zweier Alkohole zu bestimmen. Auch von diesen sei zunächst hier nur das reine Beobachtungsmaterial vorgelegt. Es beschränken sich die Bestimmungen, da Versuche bei höheren Temperaturen schwierig so genau auszuführen sind, um für die thermodynamisch interessanten Fragestellungen Bedeutung zu gewinnen, auf das Gebiet etwas über Zimmertemperatur und auf das Gebiet um Null Grad.

a. Versuche mit Aethyl- und Propylalkoholgemischen.

Tabelle 15.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Stromstärke im Heizrührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichtsprocente		Beobachtete Temperatursteigerung (wegen Wärmeaustauschkorrigiert)	Mittlere Temperatur beim Versuch	Gefundene spezifische Wärme
					Propylalkohol	Aethylalkohol			
189	290,9	7,240	4,185	180,1	23,75	76,25	7,46	3,91	0,5460
190	304,4	7,221	4,182	180,1	"	"	7,13	3,79	0,5463
187	298,8	7,227	4,183	180,2	46,88	53,12	7,31	3,79	0,5426
188	298,6	7,220	4,185	180,2	"	"	7,32	3,82	0,5417

Mitteltemperatur der Reihe 3,83°.

Spezifische Wärmen der reinen Alkohole bei dieser Temperatur:

Aethylalkohol: 0,5461.

Propylalkohol: 0,5344.

70	284,4	7,041	3,908	179,7	17,45	82,55	6,60	23,19	0,5735
75	292,0	7,298	4,058	180,2	"	"	6,88	23,70	0,5798
71	300,1	7,062	3,915	180,2	38,49	61,51	6,38	22,79	0,5685
74	291,8	7,300	4,054	180,0	"	"	6,96	23,57	0,5720
67	297,4	7,224	4,018	180,0	57,25	42,75	6,74	23,06	0,5693
68	282,6	7,177	3,980	180,0	"	"	7,00	23,02	0,5644

Mitteltemperatur der Reihe: 23,22°.

Spezifische Wärmen der reinen Alkohole bei dieser Temperatur:

Aethylalkohol: 0,5790.

Propylalkohol: 0,5672,

b. Versuche mit Aethyl- und Methylalkoholgemischen.

Tabelle 16.

Nummer des Versuchs	Ins Calorimeter eingewogene Menge Mischung	Mittlere Spannung am Heizrührer in Volt	Mittlere Strom- stärke im Heiz- rührer in Ampère	Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden	Gewichts- prozente		Beobachtete Tempe- ratursteigerung (wegen Wärme- austausch korrigiert)	Mittlere Tempe- ratur beim Ver- such	Gefundene spezifi- sche Wärme
					Aethyl- alkohol	Methyl- alkohol			
185	303,3	7,239	4,182	179,8	34,57	65,43	6,81	4,67	0,5770
186	298,1	7,234	4,182	180,0	"	"	6,94	4,62	0,5754
183	290,4	7,249	4,182	180,0	68,21	31,79	7,33	3,97	0,5576
185	296,2	7,250	4,187	180,2	"	"	7,19	3,83	0,5598

Mitteltemperatur der Reihe: 4,27°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des Aethylalkohols: 0,5469.

" " " " " " Methylalkohols: 0,5743.

48	282,0	7,277	4,044	180,0	29,83	70,17	6,84	24,73	0,5996
47	288,1	7,280	4,044	180,0	55,00	45,00	6,76	24,28	0,5948
49	288,8	7,280	4,047	180,0	76,98	23,02	6,78	24,89	0,5918

Mitteltemperatur der Reihe: $24,63^{\circ}$.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des Aethylalkohols: 0,5814.

" " " " " " " Methylalkohols: 0,6075.

c. Versuche mit Propyl- und Methylalkoholgemischen.

Tabelle 17.

181	301,8	7,254	4,183	180,1	22,48 ¹	75,52	6,92	4,00	0,5724
182	300,1	7,250	4,183	179,9	"	"	7,00	3,56	0,5674
179	295,9	7,251	4,182	180,0	44,59	55,41	7,19	3,68	0,5591
180	296,6	7,231	4,182	180,1	"	"	7,16	3,65	0,5589
177	295,7	7,277	4,181	180,0	58,71	41,29	7,26	3,75	0,5556
178	298,2	7,251	4,182	180,1	"	"	7,24	4,00	0,5509

Mitteltemperatur der Reihe: 3,77°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des Propylalkohols: 0,5343.

" " " " " " " Methylalkohols: 0,5731.

64	288,3	7,273	4,046	180,0	24,35	75,65	6,75	24,70	0,5949
65	291,0	7,277	4,048	180,0	"	"	6,77	22,89	0,5883
72	290,1	7,298	4,058	180,0	36,86	63,14	6,83	23,81	0,5881
77	295,2	7,297	4,052	180,2	"	"	6,68	24,68	0,5911
73	280,9	7,050	3,910	180,2	47,73	52,27	6,69	23,21	0,5749
76	292,6	7,301	4,058	180,0	"	"	6,84	24,02	0,5820
66	289,0	7,247	4,029	180,0	70,80	29,20	6,94	22,88	0,5709
69	291,6	7,168	3,978	180,2	"	"	6,71	23,26	0,5727

Mitteltemperatur der Reihe: 23,68°.

Dazu gehöriger Wert der spezifischen Wärme des Propylalkohols: 0,5680.

" " " " " " Methylalkohols: 0,6066.

1) Kopf der Tabelle wie oben, nur ist an Stelle von Aethylalkohol Propylalkohol zu setzen.

Vergleiche mit Resultaten älterer Versuche an Gemischen verschiedener Alkohole miteinander können leider nicht angestellt werden, da meines Wissens bisher keinerlei Beobachtungen von anderer Seite darüber vorliegen.

7. Vergleich der Resultate für Alkohol-Wassergemische mit älteren Beobachtungen.

Es liegen für Mischungen von den untersuchten drei Alkoholen mit Wasser eine ganze Reihe von Bestimmungen vor, welche jedoch nur zum Teile mit den unsrigen einigermaßen vergleichbar sind, da sie oft Mittelwerte über sehr breite Temperaturbereiche darstellen. So weit sich eine Vergleichung ermöglichen läßt, sind die von anderen Beobachtern ausgegebenen Werte sowie unsere, so gut als möglich, auf die betreffenden anderen Bedingungen umgerechneten Werte nebeneinander in folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 18 (a—k).

A. Äthylalkohol-Wassergemische.

Hier liegen eine große Reihe Bestimmungen vor, von denen im allgemeinen zu sagen ist, daß sie mit Ausnahme von Zettermans Resultaten stets durchschnittlich zu etwas höheren Werten führen als die von uns angeführten Messungen. Diese einseitige Abweichung beträgt im Mittel bei Zettermann 0,0 ‰, bei Regnault 0,2 ‰, bei Schüller 0,5 ‰, bei Dupré und Page 0,6 ‰, bei Magie 0,8 ‰ und bei Blümcke 1,7 ‰. Da aber unser reiner Alkohol ebenfalls eine sehr deutlich niedrigere spezifische Wärme aufweist, als die reinen Alkohole der genannten Forscher, so ist das im allgemeinen erklärlich.

18a. Vergleich mit Schüller¹⁾.

Gew.- Proz. Äthyl- alkohol	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	zwischen 20—41° Schüller	bei 30,5° Bose u. Müller	
14,90	1,0391	1,025	Schüllers Resultate sind durchschnittlich 0,5 ‰ höher als die unsrigen; die Differenzen betragen für den einzelnen Versuch im Mittel 1,1 ‰.
20,00	1,0456	1,028	
22,56	1,0436	1,024	
28,56	1,0354	1,011	
35,22	1,0076	0,996	
44,35	0,9610	0,950	
49,46	0,9162	0,920	
49,93	0,9096	0,919	
54,09	0,8826	0,889	
54,45	0,8796	0,886	
58,17	0,8590	0,868	
73,90	0,7771	0,775	
83,00	0,7168	0,715	

18b. Vergleich mit Magie²⁾.

Versuchstemperatur etwas über Zimmertemperatur

Gew.- Proz. Äthyl- alkohol	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Magie	zwischen 20—26° B. u. M.	
0,8	1,0009	1,001	Mittlere Abweichung 0,8 ‰. Magies Zahlen meist größer als die von B. u. M.
1,7	1,0026	1,002	
2,5	1,0074	1,003	
4,8	1,0194	1,007	
17,0	1,0509	1,027	

1) Pogg. Ann. Erg. 5, 116, 192 (1871).

2) Phys. Rev. 9 (1899).

18c. Vergleich mit Regnault¹⁾.

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme zwischen						Bemerkungen
	5—10°		10—15°		15—20°		
Aethyl- alkohol	Reg- nault	B. u. M.	Reg- nault	B. u. M.	Reg- nault	B. u. M.	
42	0,9752	0,935	0,9682	0,947	0,9770	0,956	Die Zahlen von Regnault liegen im Durchschnitt um 0,2 % höher als die unse- ren. Die mittlere Abwei- chung beträgt für den ein- zelnen Versuch: 2,5 %.
56	0,8518	0,847	0,8429	0,862	0,8523	0,873	
84	0,6725	0,665	0,6651	0,676	0,6588	0,687	

18d. Vergleich mit Zettermann²⁾.
Versuche bei 20°.

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Zetter- man	Bose und Müller	
Aethyl- alkohol			
10	1,052	1,021	Zettermans Zahlen sind durchschnittl. genau ebenso hoch wie unsere Werte. Im einzelnen trägt die Abweichung durchschnittlich 2 %.
20	1,043	1,030	
30	1,012	1,008	
40	0,946	0,965	
50	0,878	0,910	

18e. Vergleich mit Dupré und Page³⁾. Versuche bei 18—19°.

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Dupré und Page	Bose und Müller	
Aethyl- alkohol			
5	1,015	1,009	Die Zahlen von Dupré und Page sind im Durchschnitt um 0,6 % höher als unsere Werte. Die durchschnittliche Abweichung der einzelnen Versuche beträgt 0,9 %.
10	1,036	1,020	
20	1,044	1,030	
30	1,026	1,007	
40	0,968	0,967	
45	0,942	0,940	
50	0,906	0,914	
60	0,843	0,849	
70	0,784	0,780	
80	0,717	0,714	
90	0,658	0,650	

18f. Vergleich mit Blümcke⁴⁾.

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme						Bemerkungen
	zw. 0—15°	bei 7,5°	zw. 15—30°	zw. 20—26°	zw. 30—45°	bei 37,5°	
Aethyl- alkohol	Blümcke	B. u. M.	Blümcke	B. u. M.	Blümcke	B. u. M.	
10	1,100	1,036	1,008	1,017	1,042	1,021	Blümckes Zahlen sind durchschnittlich um 1,7 % höher als unsere Werte. Im Mittel beträgt die Abweichung der einzelnen Versuche ca. 3 %.
20	1,100	1,035	1,030	1,028	1,055	1,028	
30	1,058	1,001	1,024	1,009	1,002	1,013	
40	0,992	0,947	0,950	0,971	0,962	0,978	
50	0,922 ⁵⁾	0,885	0,890	0,917	0,912	0,917	

1) Ann. chim. phys. (3) 9, 348 (1843).

2) A. Zettermann, Studier öfver specifitet Wärme.

3) Phil. Trans. London 159, 1, 591 (1869); Pogg. Ann. Erg. 5, 221 (1871).

4) Wied. Ann. 25, 154 (1885)

5) Im Original steht fälschlich 0,992.

B. Propylalkohol-Wassergemische.

Bei diesen habe ich nur eine Versuchsreihe älteren Datums ausfindig machen können, die ebenfalls einseitig höhere Resultate gegenüber unseren Versuchen aufweist. Die Vergleichung ist durch die folgende kleine Tabelle ermöglicht.

18g. Vergleich mit Zetterman¹⁾. Versuche bei 20°.

Gewichts-Prozente Propyl- alkohol	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Zetter- man	Bose und Müller	
10	1,055	1,042	Zettermans Zahlen sind durchschnittlich um 1,2 % höher als unsere Werte. Im einzeln beträgt die Abweichung durchschnittlich 1,2 %.
20	1,082	1,061	
30	1,032	1,028	
40	0,972	0,960	
50	0,908	0,897	

C. Methylalkohol-Wassergemische.

Hier liegen drei verschiedene ältere Versuchsreihen vor, von denen die eine im Mittel sich mit unseren Werten in Uebereinstimmung erweist, während die beiden andern durchschnittlich um gleich viel nach oben und unten sich von unseren Zahlen entfernen. Vergleiche die drei folgenden Zusammenstellungen:

18h. Vergleich mit Zetterman¹⁾. Versuche bei 20°.

Gewichts-Prozente Methyl- alkohol	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Zetter- man	Bose und Müller	
10	1,018	1,000	Zettermans Zahlen sind durchschnittl. genau ebenso hoch wie unsere Werte. Im einzeln beträgt die Abweichung durchschnittlich 1,0 %.
20	0,989	0,987	
30	0,966	0,962	
40	0,902	0,916	
50	0,841	0,852	

1) A. Zetterman, Studier öfver specifik Wärme. Dissertation Helsingfors (1880).

18i. Vergleich mit Lecher¹⁾
(dessen Werte durch Division mit 1,004
auf den 15° Cal. umgerechnet sind).

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	Lecher	Bose und Müller	
Methyl- alkohol			
12,32	1,069	1,006	Die mittlere Differenz be- trägt 3,3 ‰, und Lechers Zahlen sind durchschnitt- lich um etwa 2,9 ‰ höher als unsere Werte.
20,42	1,069	0,979	
30,57	0,976	0,945	
36,62	0,914	0,922	
42,64	0,875	0,878	
51,64	0,823	0,828	
63,43	0,778	0,763	
91,14	0,644	0,626	

18k. Vergleich mit Dupré²⁾.

Gew.- Proz.	Spezifische Wärme		Bemerkungen
	zwischen 18°—60° Dupré	bei 39° Bose u. Müller	
Methyl- alkohol			
10	0,986	0,994	Die Werte Duprés sind sämtlich nie- driger als die unsrigen und zwar im Mittel um 2,8 ‰.
20	0,959	0,981	
30	0,927	0,959	
40	0,892	0,920	
50	0,846	0,872	
60	0,802	0,822	
70	0,755	0,774	
80	0,700	0,720	
90	0,643	0,668	

Was im allgemeinen die Werte betrifft, die wir für Mischungen von Alkohol und Wasser, sowie für Mischungen zweier Alkohole gefunden haben, so glaube ich, daß den bei etwa Null Grad und den bei Zimmertemperatur beobachteten Zahlen etwa eine Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ Prozent zukommt, und daß die Ungenauigkeit der graphisch interpolierten Werte (Tabelle 19—21) der spezifischen Wärmen keinesfalls 1 Prozent überschreitet. Dagegen glaube ich, daß die für Temperaturen über 40 Grad gefundenen Werte erheblich weniger genau sind. Die Schwierigkeiten der Messungen werden hier erheblich größer, wegen der schnell anwachsenden Dampfdrucke und der durch sie bedingten Fehlerquellen. Dies ist auch der Grund, weshalb ich die Werte für Propylalkohol und für Aethylalkohol im allgemeinen für erheblich besser halte als die für Methylalkohol gefundenen Zahlen. Bei den Methylalkohol-Wassergemischen können die Fehler bei über 40 Grad meines Erachtens leicht 1 Prozent überschreiten. Belege für die hiermit ausgesprochenen Fehlerabschätzungen werden sich bei der demnächst erfolgenden Veröffentlichung des Beobachtungsmaterials über Mischungswärmen und deren Abhängigkeit von der Temperatur ergeben.

In den nunmehr folgenden Schluß Tabellen habe ich in möglichst übersichtlicher Form zusammengestellt:

1) Wien. Ber. 76 [2], 937 (1877).

2) Proc. Royl. Soc. 20, 336 (1872).

1. für die Alkohol-Wassergemische aus den verschiedenen Versuchsreihen interpolierte Werte für die spezifischen Wärmen von 5 zu 5 Prozent Alkoholgehalt.
2. für dieselben Gemische diejenigen Werte, welche die spezifische Wärme haben müßte, wenn sich dieselbe aus der der Komponenten nach der Mischungsregel berechnete.
3. die Abweichungen beider Zahlengruppen von einander, also jene Größe, welche thermodynamisch von besonderem Interesse ist, da sie direkt mit dem Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme in Beziehung zu setzen ist. (Siehe Figur 7.) (Hierbei sei bemerkt, daß in dieser Differenz die Fehler der spezifischen Wärmebestimmungen leider besonders stark zur Geltung kommen müssen, da die Differenz im Durchschnitt weniger als $\frac{1}{10}$ der spezifischen Wärmen beträgt.)

Aehnliche Zusammenstellungen für die Gemische zweier Alkohole zu machen verbietet einerseits die ziemlich geringe Zahl von Versuchen, andererseits der Umstand, daß hier die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf derart kleine sind, daß dieselben überaus unsicher bleiben. Im Sinne der Thermodynamik hat man hieraus zu schließen, daß bei diesen Gemischen der Temperaturkoeffizient der Wärmetönungen beim Mischen sehr kleine Werte besitzen muß.

Tabelle 19.
Aethylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprocente		Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5 °		Spezifische Wärme des Gemisches, falls dieselbe nach der Mischungs- regel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten für die Komponenten)		Abweichung der spezifischen Wärme vom geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten	
Aethyl- alkohol	Wasser	0,5° bis 5,0°	20,1° bis 26,0°	39,0° bis 42,5°	0,5° bis 5,0°	20,1° bis 26,0°	39,0° bis 42,5°
0	100	1,005	0,999	0,999 ¹⁾	1,005	0,999	0,000
5	95	1,026	1,007	1,012	0,982	0,978	0,029
10	90	1,042	1,017	1,022	0,958	0,957	0,060
15	85	1,045	1,025	1,027	0,936	0,936	0,062
20	80	1,037	1,028	1,028	0,913	0,915	0,086
25	75	1,019	1,023	1,024	0,890	0,894	0,107
30	70	0,998	1,009	1,014	0,867	0,873	0,122
35	65	0,971	0,992	0,999	0,844	0,852	0,132
40	60	0,934	0,971	0,979	0,821	0,831	0,136
45	55	0,896	0,945	0,952	0,798	0,810	0,135
50	50	0,863	0,917	0,917	0,774	0,789	0,128
55	45	0,832	0,886	0,886	0,751	0,768	0,113
60	40	0,802	0,855	0,859	0,728	0,747	0,101
65	35	0,772	0,822	0,836	0,705	0,726	0,094
70	30	0,741	0,788	0,814	0,682	0,705	0,090
75	25	0,710	0,756	0,789	0,659	0,684	0,088
80	20	0,679	0,723	0,760	0,636	0,663	0,082
85	15	0,648	0,693	0,729	0,613	0,642	0,073
90	10	0,615	0,660	0,696	0,590	0,621	0,061
95	5	0,582	0,623	0,660	0,567	0,600	0,048
100	0	0,544	0,579	0,609	0,544	0,579	0,031
							0,000

1) Mittel aus den Werten von Lüdén und Barnes. Vgl. Kohlrausch, prakt. Physik, 10. Aufl., S. 195.

Tabelle 20.

Propylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprocente	Propyl- alkohol	Wasser	Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5°.				Spezifische Wärme des Gemisches, falls dieselbe nach der Mischungs- regel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten für die reinen Komponenten)				Abweichung der spezifischen Wärme von geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten			
			0,2° bis 4,9°	21,1° bis 26,6°	38,6° bis 42,3°	0,2° bis 4,9°	21,1° bis 26,6°	38,6° bis 42,3°	0,2° bis 4,9°	21,1° bis 26,6°	38,6° bis 42,3°	0,2° bis 4,9°	21,1° bis 26,6°	38,6° bis 42,3°
0	100	1,006	0,999	0,999	1,006	0,999	0,979	0,999	0,000	0,000	0,000			
5	95	1,031	1,021	1,012	0,982	0,977	0,959	0,979	0,049	0,044	0,033			
10	90	1,052	1,040	1,022	0,959	0,956	0,939	0,959	0,093	0,084	0,063			
15	85	1,069	1,053	1,028	0,935	0,934	0,913	0,939	0,134	0,119	0,089			
20	80	1,086	1,056	1,029	0,911	0,913	0,891	0,918	0,175	0,143	0,111			
25	75	1,082	1,048	1,011	0,888	0,891	0,864	0,898	0,194	0,157	0,113			
30	70	1,036	1,026	0,989	0,864	0,870	0,848	0,878	0,172	0,156	0,111			
35	65	0,993	0,994	0,966	0,840	0,848	0,818	0,858	0,153	0,146	0,108			
40	60	0,953	0,962	0,943	0,816	0,827	0,805	0,838	0,137	0,135	0,105			
45	55	0,913	0,928	0,920	0,793	0,793	0,769	0,798	0,120	0,123	0,102			
50	50	0,876	0,889	0,898	0,769	0,784	0,762	0,777	0,107	0,115	0,097			
55	45	0,844	0,870	0,874	0,745	0,762	0,740	0,757	0,090	0,100	0,093			
60	40	0,812	0,840	0,850	0,722	0,740	0,719	0,737	0,081	0,090	0,085			
65	35	0,779	0,809	0,822	0,698	0,719	0,697	0,717	0,072	0,079	0,079			
70	30	0,746	0,776	0,796	0,674	0,697	0,676	0,697	0,062	0,067	0,072			
75	25	0,713	0,743	0,769	0,651	0,676	0,654	0,677	0,053	0,054	0,066			
80	20	0,680	0,708	0,743	0,627	0,654	0,633	0,656	0,042	0,043	0,060			
85	15	0,645	0,676	0,716	0,603	0,633	0,611	0,636	0,031	0,032	0,049			
90	10	0,610	0,643	0,685	0,579	0,611	0,590	0,616	0,016	0,018	0,033			
95	5	0,572	0,608	0,649	0,556	0,590	0,568	0,596	0,000	0,000	0,000			
100	0	0,532	0,568	0,596	0,532	0,568	0,596	0,596	0,000	0,000	0,000			

Tabelle 21.
Methylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprocente		Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5 %		Spezifische Wärme des Gemisches, falls dieselbe nach der Mischungs- regel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten für die Komponenten)		Abweichung der spezifischen Wärme vom geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten	
Methyl- alkohol	Wasser	0,1° bis 5,1°	21,4° bis 27,3°	38,3° bis 42,0°	0,1° bis 5,1°	21,4° bis 27,3°	38,3° bis 42,0°
0	100	1,006	0,999	0,999	1,006	0,999	0,999
5	95	1,023	0,998	0,997	0,984	0,979	0,980
10	90	1,019	0,996	0,993	0,962	0,960	0,960
15	85	0,999	0,992	0,987	0,941	0,940	0,941
20	80	0,973	0,988	0,980	0,919	0,921	0,922
25	75	0,947	0,981	0,971	0,897	0,901	0,902
30	70	0,921	0,972	0,958	0,875	0,881	0,883
35	65	0,894	0,958	0,940	0,853	0,862	0,864
40	60	0,869	0,928	0,919	0,832	0,842	0,844
45	55	0,844	0,892	0,898	0,810	0,823	0,825
50	50	0,818	0,861	0,874	0,788	0,803	0,806
55	45	0,793	0,834	0,848	0,766	0,783	0,786
60	40	0,768	0,807	0,824	0,744	0,764	0,767
65	35	0,744	0,779	0,800	0,723	0,744	0,747
70	30	0,720	0,750	0,777	0,701	0,725	0,728
75	25	0,696	0,725	0,751	0,679	0,705	0,709
80	20	0,673	0,699	0,723	0,657	0,685	0,689
85	15	0,649	0,676	0,698	0,635	0,666	0,670
90	10	0,625	0,653	0,672	0,614	0,646	0,651
95	5	0,600	0,631	0,644	0,592	0,627	0,631
100	0	0,570	0,607	0,612	0,570	0,607	0,612
						0,000	0,000
						0,089	0,019
						0,057	0,036
						0,058	0,052
						0,054	0,067
						0,050	0,080
						0,046	0,091
						0,041	0,096
						0,037	0,086
						0,034	0,069
						0,030	0,058
						0,027	0,051
						0,024	0,043
						0,021	0,035
						0,019	0,025
						0,017	0,020
						0,016	0,014
						0,015	0,010
						0,011	0,007
						0,008	0,004
						0,000	0,000

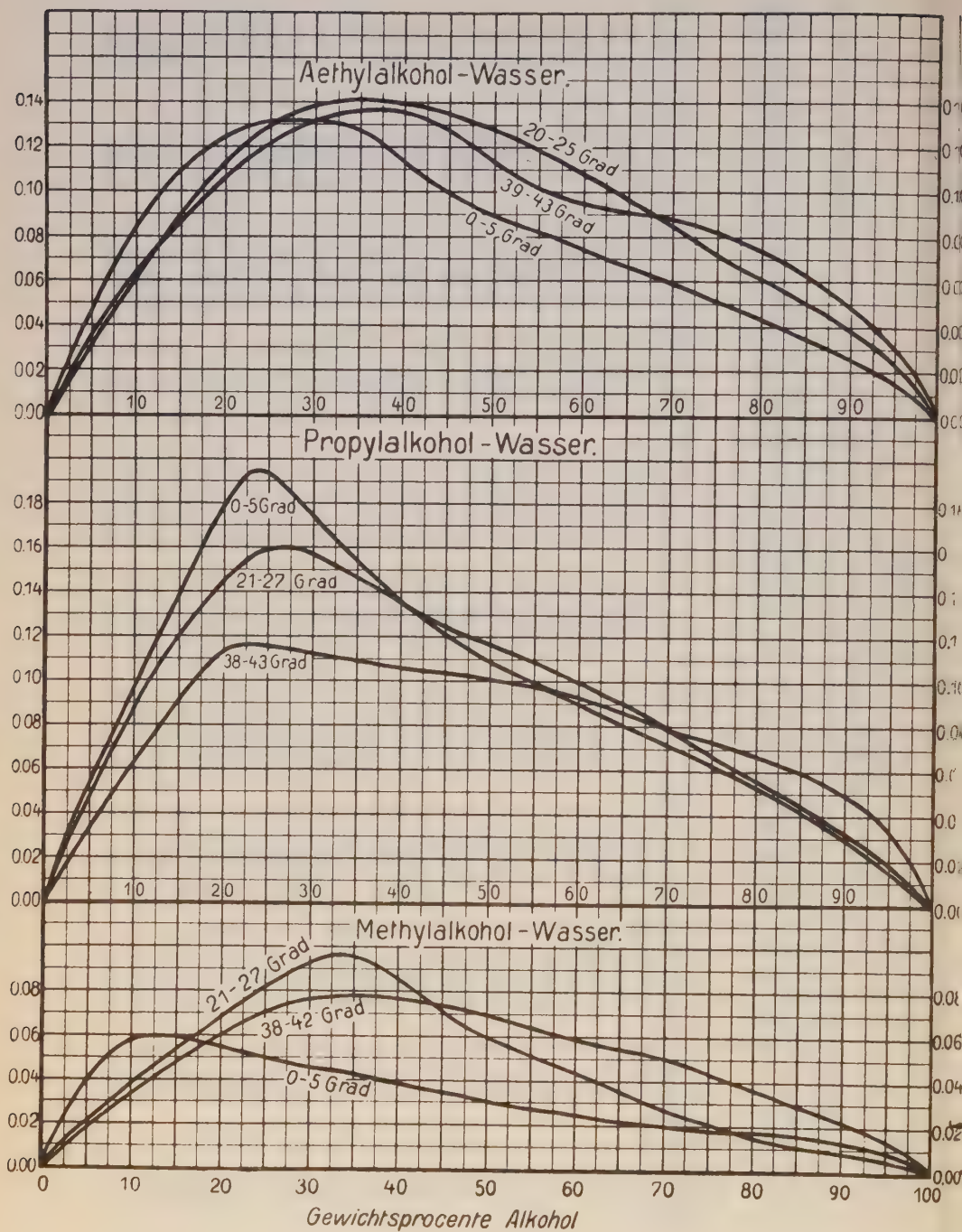


Fig. 7.

Calorimetrische Studien. II.

Von

Emil Bose.

**Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit Wasser
und beim Vermischen zweier Alkohole, nach Versuchen von
Emil und Margrete Bose.**

Vorgelegt von W. Voigt in der Sitzung vom 28. Juli 1906.

Die im ersten Teile der calorimetrischen Studien mitgeteilten Bestimmungen der spezifischen Wärme von Wasseralkoholgemischen und von Gemischen zweier Alkohole waren in erster Linie unternommen, um als Hilfsmittel für die Bestimmung der Mischungswärmen zu dienen und des weiteren eine umfassende Prüfung der thermodynamischen Beziehung zu ermöglichen, wonach die Abweichung der spezifischen Wärme eines Gemisches von der sogenannten Mischungsregel entgegengesetzt gleich sein soll der Aenderung der beim Mischen auftretenden und auf ein Gramm Mischung bezogenen Wärmetönung mit der Temperatur. Die Verwendung der Werte für die spezifischen Wärmen des Gemisches für die Bestimmung der Mischungswärmen kann auf verschiedene Weise umgangen werden, z. B. durch Verwendung des isotherm arbeitenden Escalorimeters, (dann ist man aber an die Verwendung ziemlich geringer Substanzmengen gebunden), oder dadurch, daß man die Mischung in einem Gefäße sich vollziehen läßt, welches in ein mit Wasser gefülltes Calorimeter eintaucht. Ist alsdann die Wassermasse im Calorimeter groß gegen die beim Mischen verwendete Substanzmenge, so spielt der Wasserwert des Gemisches nur die Rolle einer Korrektion, und es genügt alsdann in den meisten Fällen, statt der Wärmekapazität des Gemisches die der Komponenten zu setzen. Dies Verfahren hat aber den Nachteil, daß es nur bei sehr großen

Wärmetönungen verwendet werden kann, falls man nicht zur thermoelektrischen Temperaturmessung greifen will, andernfalls werden die auftretenden Temperaturänderungen ihrer Kleinheit wegen nur ungenau meßbar. Ich habe es deshalb für richtig gehalten, in meinem Falle, wo die Wärmetönungen nicht sehr groß waren, und wo andererseits die spezifischen Wärmen der Gemische ganz erheblich von der Mischungsregel abweichen, einen anderen Weg einzuschlagen, zumal die Beschaffung reiner Substanzen in größeren Quantitäten in den untersuchten Fällen keine unerschwinglichen Kosten verursachte. Das Eiscalorimeter zu verwenden, wäre ja nur bei Null Grad zugänglich gewesen und es lag mir gerade daran, bei verschiedenen Temperaturen nach der gleichen Methode arbeiten zu können. Nun läßt sich zwar das Prinzip des Bunsenschen Eiskalorimeters auch auf andere Temperaturen verallgemeinern, indem zum Beispiel Naphtalin eine sehr geeignete Substanz ist, die in genügender Reinheit leicht erhältlich ist und ein ganz analoges Instrument für eine Temperatur von ca. 80 Grad zu schaffen gestattet, zumal eine ganz erhebliche Volumänderung beim Schmelzen stattfindet und die Schmelzwärme überdies klein ist¹⁾. Erheblich einfacher und allgemeiner verwendbar dagegen ist das Verfahren, welches ich hier eingeschlagen habe. Dasselbe besteht einfach darin, calorimetrisch die Temperaturänderung beim Mischen zu ermitteln und dann außerdem die spezifische Wärme eines Gemisches der gleichen Zusammensetzung zu bestimmen.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Das Grundprinzip der Anordnung ist wieder wie bei meinen spezifischen Wärmebestimmungen, die ganze calorimetrische Anordnung in einer Hülle unterzubringen, welche auf beliebiger aber genügend konstanter Temperatur gehalten werden kann. Figur 1 zeigt zunächst, daß der Hauptteil des Ganzen ein großes doppelwandiges Gefäß ist, welches sowohl im Innenraum wie zwischen den beiden Wänden mit Wasser gefüllt ist. Die Wassermasse des Mantels wird mit Hilfe einer Prytzschen Schlauchpumpe durch die drei Teile des Deckels getrieben, welcher das große Gefäß bedeckt. Da die Temperatur des Deckels stets nach Möglichkeit ein wenig höher sein soll, als die des offenen Wassers im

1) Für die Untersuchung kostbarer Substanzen in Bezug auf spezifische Wärmen, Mischungswärmen etc. bei höherer Temperatur dürfte die Durcharbeitung des Naphtalin-Calorimeters eine lohnende Aufgabe sein.

Innenräume, damit keine Kondensation am Deckel stattfindet, so wird das cirkulierende Wasser an der Stelle entnommen, wo

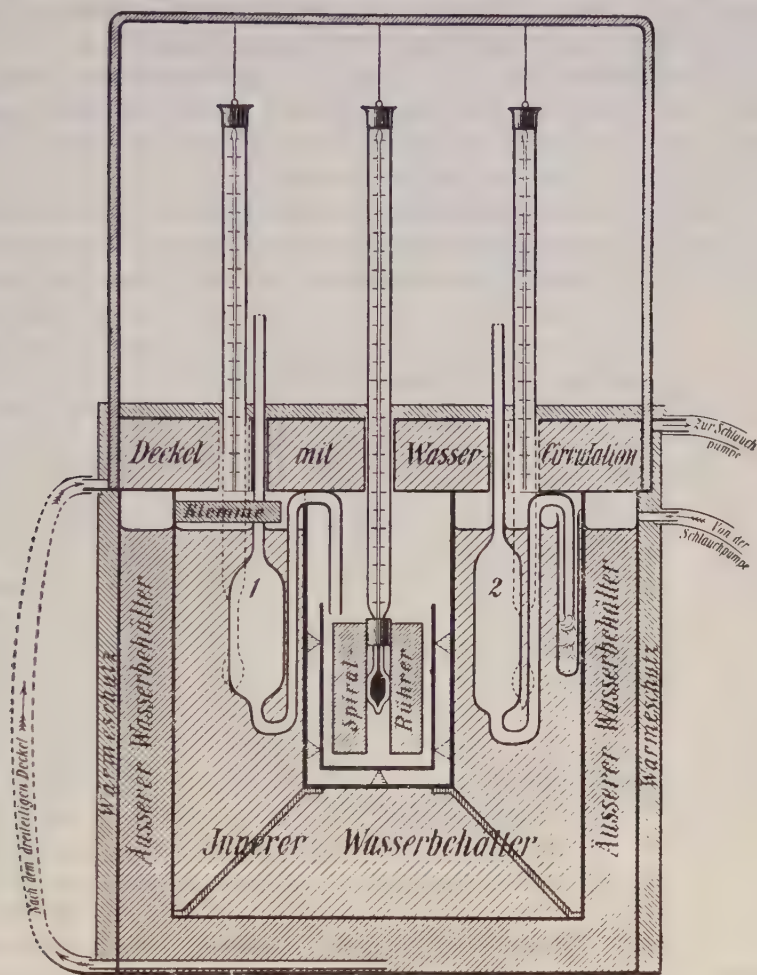


Fig. 1.

der ganzen Anordnung die Wärme zugeführt wird, nämlich von der Mitte des Bodens, unter welchem sich die meist kleine Heizflamme befindet, die ausreicht das Ganze um die gewünschte Anzahl von Graden über Zimmertemperatur zu halten. Das Entnahmerohr ist seitlich eingelötet und zwar unmittelbar am Boden, bis an dessen Mitte es reicht. Von hier wird also das Wasser entnommen, strömt von dort der Reihe nach durch alle drei Teile des Deckels und darauf durch die Schlauchpumpe zurück zur Hauptwassermasse. Es wird durch diese Anordnung erreicht.

daß die Wassertemperatur im mittleren Deckelteil über dem eigentlichen Calorimeter um etwa 0,1 Grad höher ist, wie die der übrigen Umgebung desselben, was durch zwei Thermometer kontrolliert wird, die beim Eintritt und Austritt des Wassers in den Deckel angebracht sind. Der Inhalt des inneren Wasserbehälters wird durch zwei Turbinen durchgerührt, welche einander gegenüber darin angebracht sind und deren obere Lager sich in den beiden festen Teilen des Deckels befinden.

Der Deckel besteht nämlich aus zwei einander gleichen festen Kreissegmenten und einem zwischen ihnen abgegrenzten beweglichen Stück. (Vergl. die punktierten geraden Linien der Figur 2.) Dieses

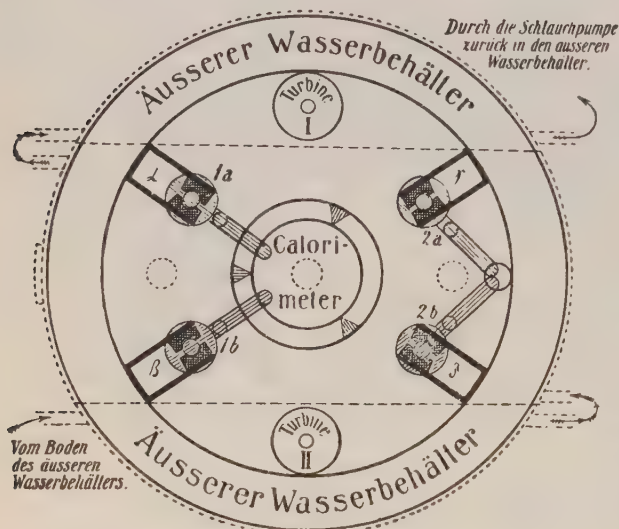


Fig. 2.

1a und 1b, Pipettenpaar I [in Ausblasestellung, Mündung in das Calorimeter reichend. Siehe Figur 1 links].

2a und 2b, Pipettenpaar II [Mündung in ein schwimmendes Reagenzglas tauchend, vergl. Figur 1 links].

α , β , γ , δ , Klemmen z. Halten d. 4 Pipetten.

Die punktierte Linien geben die Begrenzungen des Deckels, dessen mittlerer Teil mit den Thermometern herausgehoben werden kann; die beiden äusseren segmentförmigen Teile sind fest und tragen je eine Turbine zum Durchrühren des inneren Wasserbades.

bewegliche mittlere Stück des Deckels ist derartig an der Decke des Zimmers aufgehängt, daß es vermittels zweier über Rollen geführter dünner Drahtseile mit passenden Gegengewichten ausbalanciert ist und trotz seines wegen des Wasserinhaltes ganz erheblichen Gewichtes doch spielend bewegt werden kann. An diesem Mittelstück hängen an einem soliden Eisenbandbügel (siehe Figur 1) drei Thermometer, von denen das mittlere, mit Spiralrührer versehene, in das eigentliche Mischscalorimeter taucht, während die beiden seitlichen zur Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeiten vor dem Mischen dienen. Um ohne großen Zeitverlust zwei Mischversuche hintereinander machen zu können, ist das innere Gefäß zur Aufnahme von 4 Pipetten eingerichtet, von denen also stets

je zwei für einen Mischversuch gebraucht werden. Die zwei für den ersten Versuch bestimmten Pipetten sind derart eingesetzt, daß ihre Ausblaseöffnungen in das eigentliche Mischungs-calorimeter hineinreichen. Nachdem durch vorherige Temperaturablesungen die Temperaturen der Flüssigkeiten wie des Calorimeters ermittelt worden sind (Vorperiode), werden die beiden Pipetten in das Calorimeter hinein ausgeblasen (mit Hülfe zweier kleiner Gummihandgebläse) und es erfolgt nunmehr in diesem die Durchmischung und die Bestimmung der beim Mischen stattfindenden Temperaturänderung durch Beobachtung des mittleren Thermometers, wobei selbstredend in der üblichen Weise die Nachperiode zur Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung verfolgt wird u. s. w. Ueber die Methodik ist in dieser Beziehung alles genügend bekannt und nach den z. B. im Kohlrausch gegebenen Anleitungen in sinn-gemäßer Weise auf unsern Fall übertragen worden, sodaß darüber wenig zu sagen bleibt. Nach dem ersten Versuch wird das gefüllte Calorimeter entfernt, desgleichen die leeren Pipetten, ein neues möglichst schon auf nahe die richtige Temperatur gebrachtes Calorimeter eingesetzt und die zwei nächsten Pipetten, welche sich bisher in Ruhestellung befanden, nach dem Calorimeter gewendet. Alles das ist in weniger als zwei Minuten geschehen und der Deckel wieder aufgesetzt. Nach einer halbstündigen Pause etwa ist alles bereit für die Anstellung des zweiten Versuches. Sofort nach diesem werden vier neue Pipetten, die in der Pause zwischen den beiden Versuchen gefüllt und gewogen wurden, eingesetzt, und der Apparat wird nun unter fortgesetztem Betrieb von Rührung und Cirkulation so lange (wenigstens drei bis vier Stunden) sich selbst überlassen, bis der Inhalt der Pipetten Zeit hat, die Temperatur des Wasserbades anzunehmen. Auf diese Weise konnten bequem an einem Tage vier Mischungsversuche ausgeführt werden und die Wartezeit wurde zur Ausführung der in Teil I beschriebenen Messungen der spezifischen Wärmen der Gemische benutzt.

Die Bestimmung der beim Mischen eintretenden Temperaturerhöhung ist bei der gewählten Anordnung leicht auszuführen und einer ganz erheblichen Genauigkeit fähig, des weiteren sind die erhaltenen Zahlen auch dann noch von Wert, wenn eine Neubestimmung der spezifischen Wärmen der Gemische ausgeführt werden sollte, da jederzeit mit ihnen die entsprechende Umrechnung auf die Mischungswärme wieder ausgeführt werden kann.

Leistet man bei der hier ausgearbeiteten Methode Verzicht auf einen kleinen Teil der Genauigkeit, so lassen sich leicht die Dimensionen der Apparate ganz erheblich reduzieren und zwar

sowohl für die Bestimmung der spezifischen Wärmen wie für die eigentlichen Mischversuche. Als inneres Calorimeter kann in beiden Fällen ein ganz kurzes Reagenzglas mit wenigen cem Inhalt dienen und an einem Thermometer mit sehr kleinem Quecksilbergefaß läßt sich ohne erhebliche Schwierigkeiten ein winziger Heizrührer herstellen. Richtet man die Sache derart ein, daß man das Thermometer mit Heizrührer direkt im Mischungs calorimeter hat, so kann man an jeden Mischungsversuch in wenigen Minuten die spezifische Wärmebestimmung des Gemisches anschließen und so auch bei recht theuern Substanzen, wo ein vorsichtiges Haushalten mit dem Material geboten ist, die Untersuchung durchführen¹⁾.

Das erhaltene Beobachtungsmaterial.

Die Resultate der nach der oben beschriebenen Methode ausgeführten Versuche sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Es wurden insbesondere untersucht die Wärmetönungen bei der Mischung von Wasser mit Methylalkohol, Aethylalkohol und Propylalkohol und bei je drei verschiedenen Temperaturen, und ferner die Wärmetönungen bei der Mischung je zweier der drei Alkohole unter sich, diese aber nur bei zwei verschiedenen Temperaturen, da hier keine erhebliche Temperaturabhängigkeit vorliegt. Die folgenden Tabellen enthalten stets die Mengen der Komponenten der erzeugten Mischung, gewonnen durch Wägung der Pipetten vor und nach dem Versuch, die prozentische Zusammensetzung des Gemisches, die beim Mischen eingetretene Temperaturänderung, die spezifische Wärme des Gemisches, welche der Berechnung der Mischungswärmen zu Grunde gelegt worden ist, die Anzahl der beim Mischen entstandenen oder verbrauchten Grammc calorien unter Berücksichtigung der Wasserwerte von Calorimeter, Rührer und Thermometer. Daraus ist dann die Wärmetönung pro 1 gr Mischung berechnet worden. Diese bezieht sich auf die Temperatur, welche als Anfangstemperatur des Versuchs angegeben ist. Es sind dann ferner diese Wärmetönungen vermittle der aus der Gesamtheit der bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche berechneten Temperaturkoeffizienten umgerechnet worden auf die mittlere Anfangstemperatur der ganzen Versuchsreihe. So ergibt jede der Tabellen als Resultat Punkte der Mischungswärmen-

1) Frl. B. May Clark, die auf meine Veranlassung und mit meinen Apparaten in letzter Zeit eine Anzahl anderer Substanzpaare (darunter auch Fälle mit begrenzter Mischbarkeit) bei verschiedenen Temperaturen untersucht hat, worüber sie selbst an anderem Orte berichten wird, wird voraussichtlich ihre Untersuchung auch in dieser Richtung noch weiter ausdehnen.

isotherme für eine bestimmte Temperatur. Außer bei den eigentlichen Haupttemperaturen sind noch in einzelnen Fällen ein paar Mischversuche bei höheren Temperaturen gemacht, welche die aus den übrigen gezogenen Resultate bestätigen. So vervollständigt z. B. Tabelle 4 das Bild, welches sich aus den in Tabelle 1—3 gewonnenen drei Isothermen für Aethylalkohol-Wassergemische ergibt. Tabelle 5 faßt die Resultate der vier ersten Tabellen



Fig. 3.

zusammen, indem dieselbe die durch graphische Interpolation gefundenen Werte für die Wärmetönung von fünf zu fünf Prozent Alkoholgehalt darstellt.

Tabelle 5 und deren graphische Darstellung in Figur 3 läßt leicht erkennen, daß die Wärmetönung beim Mischen von Aethylalkohol und Wasser bei Null Grad Celsius ziemlich erhebliche Werte erreicht. Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmetönung aber ganz beträchtlich ab und verläuft bei 42 Grad schon derart, daß deutlich mit nur wenig weiter steigender Temperatur ein Vorzeichenwechsel bei den alkoholreichen Mischungen zu erwarten ist. Die wenigen orientirenden Versuche bei ca. 74 Grad bestätigen dies völlig, da zwar bei sehr verdünnten Aethylalkohol-Wassergemischen die Wärmetönung noch positive Werte besitzt, bei den alkoholreichen dagegen der Vorzeichenwechsel längst vollzogen ist. Erheblich höhere Temperaturen ins Bereich der Untersuchung zu ziehen verbietet sich wegen des Siedepunktes des Aethylalkohols, falls man nicht zur Anwendung höherer Drucke schreiten will. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß man bei Verwendung erheblich höherer Temperaturen zu beträchtlichen negativen Werten und durchaus im negativen verlaufenden Isothermen kommen würde.

Tabelle 1.

Aethylalkohol - Wasser.

Mischversuche bei 0 Grad Celsius.

Numer des Versuchs	Aethylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 0,00° reduziert
83	15,24	239,97	5,97	94,03	3,77	1,031	1065	+ 0,02	4,173	4,174
77	39,63	234,38	14,46	85,54	8,01	1,044	2448	0,00	8,934	8,934
74	57,34	218,62	20,78	79,22	10,06	1,033	3064	0,00	11,103	11,103
79	69,37	174,13	28,49	71,51	11,09	1,004	2928	— 0,07	12,024	12,013
78	84,17	157,27	34,86	65,14	11,04	0,971	2803	0,00	11,610	11,610
73	116,85	154,47	43,07	56,93	10,26	0,909	2730	+ 0,07	10,062	10,069
76	125,18	124,02	50,23	49,77	9,22	0,860	2156	0,00	8,652	8,652
84	124,62	79,06	61,18	38,82	7,41	0,794	1343	+ 0,01	6,594	6,595
75	174,86	73,44	70,42	29,58	5,95	0,738	1206	+ 0,01	4,857	4,858
80	175,58	50,04	77,82	22,18	4,71	0,693	828	+ 0,01	3,670	3,671
82	175,94	32,91	84,24	15,76	3,72	0,653	580	+ 0,02	2,777	2,778
81	190,42	15,17	92,62	7,38	2,39	0,598	340	+ 0,02	1,654	1,655

Tabelle 2.

Aethylalkohol - Wasser.

Mischversuche bei Zimmertemperatur.

Numer des Versuches	Aethylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austausch korrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 17,33° reduziert
18	18,71	239,02	7,26	92,74	3,48	1,011	978,2	18,35	3,795	3,869
20	19,66	240,49	7,55	92,45	3,58	1,012	1016	18,47	3,906	3,987
19	20,90	218,62	8,72	91,28	4,05	1,015	1070	18,43	4,467	4,556
17	23,27	221,91	9,48	90,52	4,36	1,016	1180	18,29	4,805	4,902
14	38,94	191,37	16,70	83,30	6,76	1,028	1739	18,90	7,552	7,760
16	38,70	186,71	17,15	82,85	6,75	1,029	1704	19,75	7,558	7,900
15	57,13	155,43	26,8	73,2	8,01	1,026	1916	19,69	9,014	9,366
13	59,22	155,77	27,5	72,5	8,18	1,025	1975	18,79	9,189	9,407
5	60,08	149,05	28,7	71,3	8,63	1,020	2023	15,10	9,673	9,327
7	60,46	139,52	30,23	69,77	8,47	1,015	1898	16,55	9,490	9,378
8	78,16	147,36	34,6	65,4	8,47	0,995	2074	16,70	9,193	9,120
6	78,18	143,35	35,2	64,8	8,59	0,990	2060	15,20	9,298	9,053
23	114,52	148,31	43,58	56,42	7,52	0,949	2034	18,88	7,739	7,921
24	116,36	146,89	44,20	55,80	7,52	0,946	2027	18,96	7,699	7,886
1	117,51	99,38	54,2	45,8	6,81	0,886	1453	14,25	6,697	6,438
3	115,75	95,52	54,8	45,2	6,67	0,881	1383	14,25	6,545	6,272
2	105,88	75,73	58,3	41,7	6,25	0,862	1105,6	14,32	6,088	5,836
4	118,75	75,07	62,2	37,8	5,78	0,837	1056,0	14,32	5,448	5,206
11	123,40	73,82	62,6	37,4	5,24	0,834	972,5	17,31	4,921	4,920
9	125,02	73,90	62,8	37,2	5,23	0,832	975,4	17,10	4,903	4,888
10	154,69	49,93	75,6	24,4	3,56	0,750	619,4	17,19	3,027	3,019
12	154,04	49,42	75,7	24,3	3,52	0,750	609,3	17,39	2,995	2,993
21	176,08	20,93	89,38	10,62	1,84	0,660	278,0	18,83	1,411	1,467
22	189,75	22,20	89,60	10,40	1,84	0,659	294,6	18,87	1,390	1,447

Tabelle 3.

Aethylalkohol - Wasser.

Mischversuche bei ca. 42 Grad Celsius.

Numer des Versuchs	Aethylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 42,05° reduziert
115	14,76	214,47	6,44	93,56	1,91	1,018	490	42,45	2,14	2,16
109	34,04	211,71	13,85	86,15	3,59	1,028	989	44,05	4,02	4,23
108	52,52	199,18	20,87	79,13	4,51	1,028	1270	42,66	5,05	5,14
118	72,18	209,54	25,62	74,38	4,96	1,024	1545	41,52	5,48	5,40
116	91,80	184,92	33,17	66,83	4,69	1,003	1410	42,40	5,09	5,15
117	111,89	191,30	36,90	63,10	4,75	0,984	1526	41,34	5,03	4,92
106	108,81	156,39	41,03	58,97	4,95	0,963	1378	38,10	5,19	4,70
107	110,64	128,62	46,24	53,76	3,77	0,935	930	42,57	3,88	3,96
114	142,88	101,56	58,45	41,55	2,53	0,870	596	42,72	2,43	2,53
112	158,42	64,48	71,07	28,93	+ 1,47	0,808	299	41,80	1,34	1,32
111	168,14	30,23	84,76	15,24	+ 0,43	0,735	72,6	41,88	0,366	0,36
113	168,97	12,14	93,30	6,70	+ 0,06	0,678	8,7	43,20	0,048	0,06

Tabelle 4.

Aethylalkohol - Wasser.

Orientierende Versuche bei ca. 75 Grad Celsius.

Numer des Versuches	Aethylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Korrigierte Tempe- raturänderung	Spezifische Wärme (Näherungswert)	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung
145	17,1	350,1	4,66	95,34	+ 0,70	1,00	74,2	+ 0,74
146	16,7	162,7	9,3	90,7	+ 1,05	1,00	74,1	+ 1,15
144	149,3	21,94	87,2	12,8	- 1,9	0,74	73,8	- 1,50
143	327,0	21,24	93,9	6,1	- 1,2	0,75	74,0	- 0,91
142	265,6	11,84	95,7	4,3	- 1,0	0,78	74,0	- 0,77

Tabelle 5.

Aethylalkohol - Wassergemische.

Wärmetönungen pro 1 gr Mischung von 5 zu 5 Gewichtsprozenten. Durch graphische Interpolation aus den Versuchswerten (Tabelle 1—4) erhalten.

Gewichts- prozente Aethyl- alkohol	$\vartheta = 0,00^{\circ}$	$\vartheta = 17,33^{\circ}$	$\vartheta = 42,05^{\circ}$	$\vartheta = 74,0^{\circ}$	Gewichts- prozente Wasser
0	0,00	0,00	0,00	0,00	100
5	3,56	2,80	1,74	+ 0,81	95
10	6,71	5,22	3,37	+ 1,20	90
15	9,17	7,24	4,44		85
20	10,89	8,61	5,08		80
25	11,80	9,27	5,37		75
30	12,00	9,39	5,33		70
35	11,61	9,09	5,08		65
40	10,74	8,50	4,69		60
45	9,68	7,81	4,17		55
50	8,69	7,06	3,55		50
55	7,74	6,27	2,95		45
60	6,78	5,40	2,40		40
65	5,84	4,60	1,90		35
70	4,93	3,83	1,42		30
75	4,08	3,13	1,01		25
80	3,34	2,50	0,64		20
85	2,69	1,95	0,36	— 1,64	15
90	2,01	1,39	0,16	— 1,30	10
95	1,19	0,76	0,04	— 0,81	5
100	0,00	00,0	0,00	0,00	0

Wie aus den folgenden Tabellen 6—10 und Figur 4 hervorgeht, die sich auf das an Propylalkohol-Wassergemischen gewonnene Beobachtungsmaterial beziehen, kommt man hier dem vollständigen Vorzeichen-Wechsel der Wärmetönung erheblich leichter nahe.

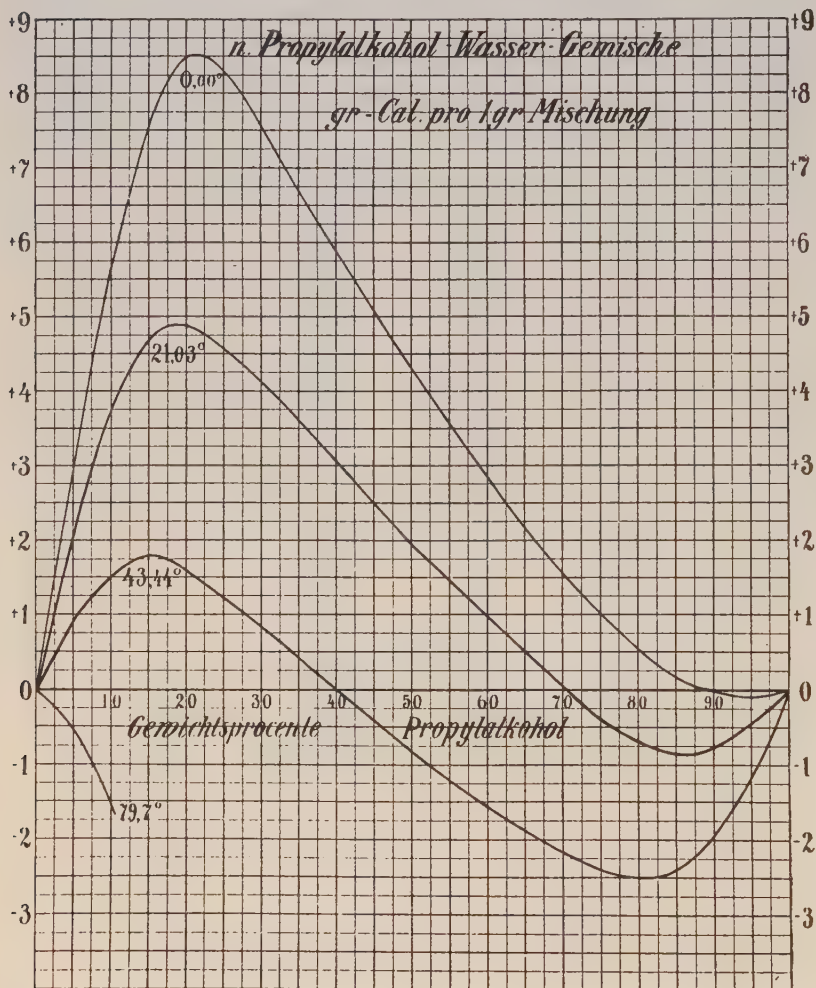


Fig. 4.

Tabelle 6.
Propylalkohol - Wasser.
 Mischversuche bei 0 Grad Celsius.

Numer des Versuches	Propylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 0,00° reduziert
98	19,55	239,04	7,56	92,44	3,98	1,039	1147	+ 0,01	4,436	4,436
95	39,14	220,94	15,05	84,95	6,66	1,069	1981	0,00	7,617	7,617
97	57,28	220,85	20,59	79,41	7,38	1,085	2367	0,00	8,510	8,510
91	79,19	220,28	26,44	73,56	7,14	1,068	2423	+ 0,02	8,091	8,094
92	108,54	210,78	33,99	66,01	6,40	1,002	2173	+ 0,02	6,805	6,808
99	118,42	145,62	44,85	55,15	5,19	0,913	1353	+ 0,05	5,124	5,131
100	125,56	110,17	53,26	46,74	4,10	0,854	905,3	+ 0,06	3,840	3,846
89	167,05	85,03	66,27	33,73	2,39	0,770	510,5	+ 0,05	2,025	2,029
90	179,15	66,36	72,97	27,03	1,54	0,726	304,4	+ 0,01	1,240	1,241
93	193,97	45,22	81,09	18,91	0,57	0,673	102,9	+ 0,01	0,430	0,431
94	179,20	24,46	87,99	12,01	0,08	0,622	11,7	+ 0,02	0,057	0,058

Tabelle 7.
Propylalkohol - Wasser.
 Mischversuche bei Zimmertemperatur.

Numer des Versuches	Propylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 21,03° reduziert
43	18,24	239,24	7,084	92,916	2,59	1,029	740,7	21,44	2,877	2,906
44	38,34	220,77	14,80	85,20	4,14	1,051	1212,2	21,30	4,679	4,717
51	54,72	196,74	21,76	78,24	4,21	1,052	1200	21,20	4,771	4,802
41	58,75	145,00	28,83	71,17	3,61	1,029	833,2	22,25	4,088	4,298
42	77,71	146,86	34,60	65,40	3,25	0,997	774,5	22,18	3,448	3,616
52	114,47	145,99	43,95	56,05	2,54	0,937	673,6	21,15	2,586	2,602
46	117,14	96,67	54,79	45,21	1,60	0,869	330,1	20,00	1,544	1,441
45	124,94	73,25	63,04	36,96	0,81	0,816	148,1	19,91	+ 0,747	0,648
48	172,75	75,27	69,65	30,35	0,06	0,774	+ 12,7	20,86	+ 0,051	+ 0,039
47	188,80	46,63	80,19	19,81	- 0,79	0,707	- 143,1	20,69	- 0,629	- 0,647
50	176,32	29,51	85,66	14,34	- 1,08	0,672	- 171,5	20,80	- 0,833	- 0,844
49	191,56	16,13	92,23	7,76	- 0,80	0,630	- 121,6	20,61	- 0,535	- 0,648

Tabelle 8.

Propylalkohol - Wasser.

Mischversuche bei ca. 43 Grad Celsius.

Numer des Versuches	Propylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprozent Alkohol	Gewichtsprozent Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 43,44° reduziert
132	18,67	225,62	7,64	92,36	+ 1,14	1,016	+ 309	43,48	+ 1,265	+ 1,269
136	38,05	205,72	15,61	84,39	+ 1,60	1,026	+ 437	43,73	+ 1,793	+ 1,831
133	54,35	207,74	20,74	79,26	+ 1,38	1,026	+ 403	43,54	+ 1,538	+ 1,553
134	76,74	206,34	27,11	72,89	+ 1,04	1,000	+ 318	42,76	+ 1,123	+ 1,020
135	107,75	183,45	37,00	63,00	+ 0,26	0,956	+ 78	43,06	+ 0,268	+ 0,214
140	145,68	151,10	49,09	50,91	— 0,60	0,903	— 175	42,31	— 0,590	— 0,732
137	138,50	71,30	66,02	33,98	— 2,14	0,817	— 416	43,61	— 1,983	— 1,965
138	169,65	41,72	80,26	19,74	— 3,16	0,743	— 569	45,50	— 2,692	— 2,520
139	182,37	18,91	90,60	9,40	— 2,39	0,682	— 383	44,42	— 1,903	— 1,854
141	176,44	9,84	94,72	5,28	— 1,47	0,653	— 213	42,01	— 1,143	— 1,188

Tabelle 9.

Propylalkohol - Wasser.

Orientierende Versuche bei ca. 80 Grad Celsius.

Numer des Versuches	Propylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprozent Alkohol	Gewichtsprozent Wasser	Korrigierte Tempe- raturänderung	Spezifische Wärme (Näherungswert)	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung
148	17,2	348,3	4,71	95,29	— 0,45	1,00	79,65	— 0,47
147	17,4	151,6	10,30	89,70	— 1,51	1,00	79,75	— 1,67

Tabelle 10.

n-Propylalkohol-Wassergemische.

Wärmetönungen pro 1 gr Mischung von 5 zu 5 Gewichtsprozenten. Durch graphische Interpolation aus den Versuchswerten (Tabelle 6—9) erhalten.

Gewichts- prozente Propyl- alkohol	$\vartheta = 0,00^{\circ}$	$\vartheta = 21,03^{\circ}$	$\vartheta = 43,44^{\circ}$	$\vartheta = 79,7^{\circ}$	Gewichts- prozente Wasser
0	0,00	0,00	0,00	0,00	100
5	3,00	2,05	0,93	— 0,55	95
10	5,64	3,68	1,55	— 1,60	90
15	7,56	4,75	+ 1,82		85
20	8,49	4,92	+ 1,60		80
25	8,31	4,58	+ 1,23		75
30	7,57	4,15	+ 0,83		70
35	6,72	3,61	+ 0,42		65
40	5,91	3,04	0,00		60
45	5,10	2,47	— 0,45		55
50	4,29	1,93	— 0,86		50
55	3,55	+ 1,42	— 1,23		45
60	2,83	+ 0,92	— 1,58		40
65	2,17	+ 0,45	— 1,90		35
70	+ 1,57	\pm 0,00	— 2,16		30
75	+ 1,02	— 0,40	— 2,38		25
80	+ 0,55	— 0,65	— 2,51		20
85	+ 0,20	— 0,83	— 2,37		15
90	\pm 0,00	— 0,75	— 1,92		10
95	— 0,07	— 0,46	— 1,14		5
100	0,00	0,00	0,00		0

Aus Tabelle 10 geht deutlich hervor, daß bei dem binären System Propylalkohol-Wasser schon bei Null Grad der Fall vorliegt, welcher beim Aethylalkohol-Wassersystem erst bei über 42 Grad eintritt. Bei Null Grad fängt nämlich die Wärmetönung gerade an, in ganz alkoholreichen Gemischen negativ zu werden¹⁾. Bei Zimmertemperatur entsteht schon ein beträchtlicher Teil der Gemische unter Wärmeverbrauch, bei 43 bis 44 Grad schon der überwiegende Teil. Bei höheren Temperaturen, das läßt sich leicht voraussehen, werden auch die alkoholärmsten Gemische unter Wärmeabsorption gebildet werden. Davon legen ein paar lediglich orientierende Versuche bei ca. 80 Grad Zeugnis ab. Es liegt also bei den Propylalkohol-Wassergemischen der überaus

1) Bei unterkühltem Wasser wird die Mischungswärmenisotherme völlig positiv werden.

interessante Fall vor, daß die Wärmetönung beim Mischen innerhalb eines gar nicht sehr breiten Temperaturintervalles auf der ganzen Linie ihr Vorzeichen wechselt. In diesem Falle empfindet man ganz besonders mit Bedauern, daß unsere Kenntnisse von den inneren molekularen Vorgängen in beliebig konzentrierten Gemischen uns noch fast völlig verschlossen sind. Es fehlt uns bisher jede molekulartheoretische Deutung des hier Vorgehenden. Man müßte zum Versuche einer solchen vor allen Dingen erst einmal über den molekularen Zustand der reinen Ausgangsmaterialien selbst orientiert sein und auch das sind wir erst sehr mangelhaft. Unzweifelhaft ist wohl nur soviel, daß die Wärmetönungen beim Mischen die Superposition der Effekte einer ganzen Reihe von Vorgängen darstellen, unter welchen neben den Dissoziationsvorgängen der mehr oder weniger stark assoziierten reinen Ausgangssubstanzen die Bildung von Verbindungen derselben untereinander eine Rolle spielen werden. Es bleibt zweifellos der physikalischen Chemie noch viel zu tun übrig, ehe es ihr möglich sein wird, das Warum und Weil für diese interessanten Vorgänge klar zu analysieren.

Erheblich einfacher als beim Aethyl- und beim Propylalkohol gestaltet sich die Sachlage beim Methylalkohol. Innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles ist hier ein Vorzeichenwechsel der Wärmetönung nicht zu verzeichnen. Die Werte nehmen zwar allgemein mit zunehmender Temperatur ab, doch dürfte sich ein Vorzeichenwechsel nur bei Mischungsversuchen unter erhöhtem Druck voraussehen lassen, da nicht nur der Siedepunkt des reinen Methylalkohols, sondern auch der des jeweils zu erzeugenden Gemisches ganz erheblich würde überschritten werden müssen¹⁾. Die Resultate bei den Methylalkohol-Wassergemischen sind in den Tabellen 11—14 niedergelegt und werden durch Figur 5 veranschaulicht.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so ist dieselbe bei den größeren Wärmetönungen zweifellos am größten und hier wohl in der Genauigkeit der zur Berechnung verwendeten Werte der spezifischen Wärme die Grenze gegeben; bei den kleineren Wärmetönungen wird die prozentische Genauigkeit in erster Linie durch die Genauigkeit der Messung der Temperaturänderung beim Mischen begrenzt. Die bei Null Grad gefundenen Resultate sind meiner Ueberzeugung nach bis $\frac{1}{2}$ Prozent zuverlässig, abge-

1) Vergl. hierzu: E. Bose, Bemerkungen zu einem thermochemischen Satze Julius Thomsons, Physikal. Zeitschr. 7, 503 (1906).

sehen von denjenigen Versuchen bei welchen die kleinere Temperaturdifferenz eine derartige Genauigkeit von vornherein ausschließt. Am wenigsten zuverlässig sind auch hier die Resultate bei der höchsten Temperatur, wie wohl auch bei den größeren Wärmetönungen der Fehler der Messung über 1 Prozent steigen kann.

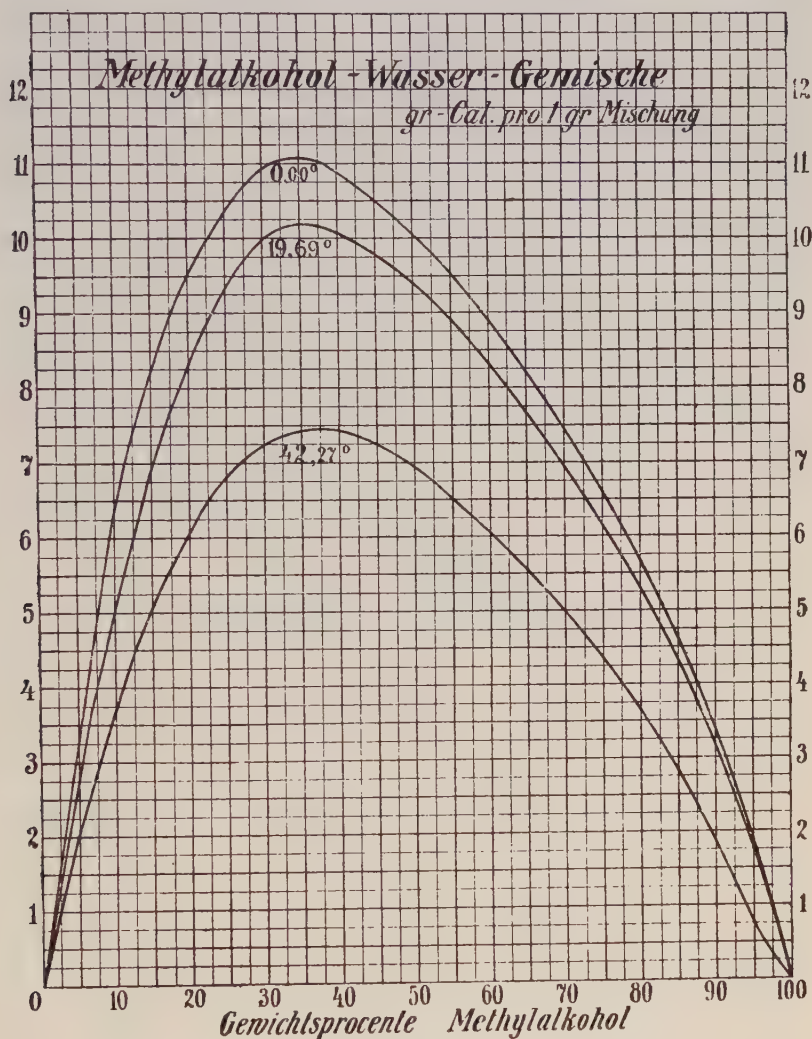


Fig. 5.

Tabelle 11.

Methylalkohol-Wasser.

Mischversuche bei 0 Grad Celsius.

Nummer des Versuchs	Methylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (wegen Wärme- austausch korrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr. Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 0,00° reduziert
70	19,45	238,15	7,55	92,45	4,35	1,024	1232	0,00	4,78	4,78
69	39,25	238,05	14,15	85,85	7,35	1,002	2183	— 0,02	7,87	7,87
68	56,03	230,06	19,58	80,42	9,00	0,975	2686	+ 0,04	9,39	9,39
66	60,60	207,75	22,50	77,50	9,64	0,959	2678	+ 0,05	9,94	9,94
65	103,11	200,07	34,01	65,99	11,51	0,899	3362	— 0,16	11,09	11,08
61	132,29	194,29	40,51	59,49	11,71	0,865	3536	+ 0,05	10,83	10,83
62	117,83	145,04	44,82	55,18	11,46	0,844	2766	+ 0,04	10,52	10,52
63	156,10	141,36	52,48	47,52	11,22	0,805	2906	+ 0,06	9,77	9,77
72	118,36	73,83	61,58	38,42	10,11	0,760	1673	+ 0,02	8,70	8,70
67	167,48	76,67	68,60	31,40	9,49	0,726	1867	— 0,01	7,65	7,65
85	190,19	41,03	82,25	17,75	6,96	0,661	1199	+ 0,01	5,19	5,19
71	192,39	20,71	90,28	9,72	4,50	0,623	685	0,00	3,21	3,21

Tabelle 12¹⁾.*Methylalkohol-Wasser.*

Mischversuche bei Zimmertemperatur.

31	19,93	236,19	7,78	92,22	3,68	0,996	1016	19,89	3,969	3,979
35	38,80	220,25	14,98	85,02	6,35	0,992	1807	19,94	6,817	6,836
32	59,65	194,47	23,46	76,54	8,46	0,984	2289	19,90	9,009	9,026
28	60,83	148,33	29,08	70,92	9,24	0,975	2073	19,58	9,913	9,900
27	79,34	147,28	35,01	64,99	9,71	0,960	2318	19,54	10,23	10,22
26	107,94	154,83	41,77	58,23	10,01	0,918	2620	19,19	9,969	9,940
25	117,74	141,30	45,45	54,55	9,96	0,890	2506	19,19	9,674	9,646
30	116,63	106,96	52,16	47,84	9,76	0,851	2057	19,76	9,202	9,205
29	117,09	99,71	54,01	45,99	9,60	0,841	1953	19,69	9,007	9,007
36	156,11	81,81	65,51	34,49	8,75	0,776	1795	20,01	7,543	7,554
38	174,11	73,36	70,36	29,64	8,22	0,750	1694	19,99	6,846	6,855
33	175,42	60,41	74,38	25,62	7,70	0,727	1482	19,58	6,285	6,282
37	189,10	36,43	83,85	16,15	5,97	0,681	1043	19,91	4,624	4,628
34	189,05	20,02	90,42	9,58	4,16	0,650	650,6	19,60	3,112	3,111

1) Kopf der Tabelle wie oben, nur gilt für die letzte Spalte als Reduktions-temperatur 19,69°.

Tabelle 13.

Methylalkohol - Wasser.

Mischversuche bei ca. 42 Grad Celsius.

Numer des Versuchs	Methylalkohol gr	Wasser gr	Gewichtsprocente Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Beobachtete Tempe- raturänderung (Wegen Wärme- austauschkorrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl gr Cal. durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 gr Mischung	Wärmetönung pro 1 gr Mischung auf 42,37° reduziert
130	15,77	224,81	6,63	93,27	2,27	0,996	597	42,01	2,479	2,464
119	31,82	204,87	13,44	86,56	4,18	0,989	1075	42,22	4,542	4,530
120	48,76	189,53	20,46	79,54	5,72	0,979	1466	42,16	6,152	6,131
121	88,18	211,48	29,43	70,57	6,99	0,959	2170	42,17	7,242	7,219
122	108,52	197,95	35,41	64,59	7,34	0,938	2279	41,98	7,436	7,388
124	139,44	139,83	49,93	50,07	7,16	0,873	1910	42,95	6,839	6,902
123	171,58	133,09	56,32	43,68	7,02	0,842	1962	41,86	6,440	6,387
125	157,21	92,99	62,83	37,17	6,32	0,810	1426	43,20	5,699	5,777
126	154,88	56,08	73,42	26,58	5,23	0,759	958	42,42	4,541	4,545
131	154,88	42,20	78,59	21,41	4,75	0,730	793	42,02	4,024	4,000
127	172,53	21,08	89,11	10,89	2,53	0,675	389	42,32	2,009	2,006
128	171,77	12,82	93,05	6,95	1,40	0,654	201	43,16	1,089	1,128

Tabelle 14.

Methylalkohol - Wassergemische.

Pro 1 gr Mischung entstehen bei p -Gewichtsprozent Methylalkohol-Gehalt und der Temperatur die in der Tabelle angegebenen Wärmemengen in gr-cal. durch den Mischungsvorgang. [Durch graphische Interpolation aus den Versuchswerten (Tabelle 11—13) erhalten.]

Gewichts- prozente Methyl- alkohol	$\vartheta = 0,00^\circ$	$\vartheta = 19,69^\circ$	$\vartheta = 42,37^\circ$	Gewichts- prozente Wasser
0	0,00	0,00	0,00	100
5	3,16	2,63	1,94	95
10	6,15	5,02	3,66	90
15	8,16	6,88	5,01	85
20	9,48	8,31	6,05	80
25	10,37	9,28	6,80	75
30	10,93	9,96	7,27	70
35	11,08	10,20	7,44	65
40	10,89	10,07	7,42	60
45	10,52	9,76	7,24	55
50	10,06	9,38	6,90	50
55	9,54	8,90	6,53	45
60	8,93	8,31	6,07	40
65	8,23	7,63	5,54	35
70	7,45	6,93	5,00	30
75	6,62	6,14	4,40	25
80	5,67	5,26	3,70	20
85	4,62	4,32	2,85	15
90	3,38	3,13	1,85	10
95	1,89	1,68	0,87	5
100	0,00	0,00	0,00	0

Vergleich mit älteren Beobachtungen.

Es liegen bisher meines Wissens nur sehr wenige meist vereinzelte Messungen der Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit Wasser vor, und auch diese sind zum Teil nicht einmal streng mit den unsrigen vergleichbar. Mischungen von Alkoholen untereinander sind, soviel mir bekannt, bisher überhaupt noch nicht näher untersucht worden.

Zunächst hat P. Liebetanz¹⁾ mit Hülfe des Bunsenschen Eis-calorimeters für zwei Gemische von Aethylalkohol und Wasser die Mischungswärmen bei Null Grad ermittelt. Derselbe fand für

1) Inaugural-Dissertation, Breslau 1892.

1 gr Mischung berechnet bei 45 Prozent Alkohol 9,53 cal., bei 61,1 Prozent Alkohol 6,44 cal. während aus meinen eigenen Versuchen die Zahlen 9,68 und 6,59 cal. folgen. Die Uebereinstimmung ist eine recht befriedigende und wird noch ein wenig besser, wenn man die in mittleren Calorien angegebenen Zahlen von Liebetanz auf 15°-Calorien umrechnet.

Zum überwiegenden Teil durch eine Fehlerquelle entstellt sind zweifellos die ebenfalls bei Null Grad mittels des Eiscalorimeters gewonnenen Zahlen von B. M. Clark¹⁾ (vergl. Tabelle 15). Die horrenden Differenzen zeigen einen derartigen Gang, daß die alkoholreichsten Mischungen bei den Clarkschen Versuchen die relativ erträglichsten Resultate geliefert haben. Es handelt sich hiernach höchst wahrscheinlich um eine vorzeitige Mischung der beiden Substanzen durch Destillation während der Periode des vor der eigentlichen Messung abgewarteten Temperatúrausgleichs. Diese Destillation mußte natürlich bei den geringsten Alkoholmengen den relativ größten Einfluß üben und konnte bei den sehr kleinen zur Verwendung gelangenden Substanzmengen hier relativ leicht recht erhebliche Dimensionen annehmen²⁾.

Eine ziemlich vollständige Versuchsreihe bei Zimmertemperatur haben Dupré und Page³⁾ für das System Aethylalkohol-Wasser durchgemessen (siehe Tabelle 16). Die Uebereinstimmung zwischen den Werten von Dupré und Page und den unsrigen ist bis auf die Zahlwerte für 40 Prozent Alkohol als eine sehr befriedigende zu bezeichnen und zwar sind die Dupréschen Zahlen zumeist ein wenig höher als die unsrigen.

1) Physikal. Zeitschr. 6, 154—159, 1905.

2) Aus den Clarkschen Versuchen ist die Warnung zu entnehmen, bei Verwendung sehr geringer Substanzmengen den Verdunstungsfehler und damit die vorzeitige Mischung während eines längeren Temperatúrausgleichs durch Einschmelzen der einen Substanz in ein dünnwandiges Glasgefäß völlig zu umgehen.

3) Phil. Transact. 1869, S. 591.

Tabelle 15.

*Aethylalkohol - Wasser.*Vergleich mit den Werten von
B. M. Clark bei 0°.

Gewichts- procente Alkohol	Spezifische Wärme	
	B. M. Clark	E. u. M. Bose
20,4	2,80	11,0
25,0	3,53	11,8
43,4	5,06	10,0
67,8	4,12	5,31
84,2	2,39	2,79
84,9	2,29	2,67
86,0	2,10	2,53

Tabelle 16.

*Aethylalkohol - Wasser.*Vergleich mit Dupré und
Page. Mitteltemperatur 17,3°.

Gewichts- procente Aethyl- alkohol	Spezifische Wärme	
	Dupré und Page	E. u. M. Bose
10	5,34	5,23
20	8,79	8,61
30	9,60	9,40
40	(8,97)	8,49
45	7,76	7,80
50	7,12	7,04
60	5,45	5,38
70	3,76	3,81
80	2,50	2,50
90	1,54	1,38

Tabelle 17.

Aethylalkohol - Wasser.

Vergleich mit Tanatar. Versuche bei 12—13°.

Gewichts- procente Aethyl- alkohol	Temperatur vor der Mischung	Spezifische Wärme	
		Tanatar	E. u. M. Bose
44,3	12,9	8,74	8,39
"	12,3	8,87	8,49
48,8	12,7	7,46	7,76
"	12,8	7,60	7,75

Einige wenige Gemische von Aethylalkohol und Wasser sind auch von Tanatar ¹⁾ mehr beiläufig auf die Wärmetönung beim Mischungsvorgange hin untersucht worden. Der Vergleich mit unseren Zahlen ist aus Tabelle 17 ersichtlich, bei 44 Prozent Alkohol sind die Tanatarschen Werte um ca. 4,5 Prozent höher, bei 49 Prozent Alkohol um ca. 3 Prozent niedriger als die unsrigen.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 117 (1894).

Beim Propylalkohol liegen außer der weiter unten zu erwähnenden Angabe von Young und Fortey nur Messungen der Mischungswärme mit Wasser von B. M. Clark (Tabelle 18) vor, die wieder unter demselben Fehler leiden wie die schon früher erwähnten beim Aethylalkohol; auch hier sind bei den alkohol-armen Mischungen die Clarkschen Werte erheblich zu niedrig, doch bleiben die Unterschiede entsprechend der sehr viel geringeren Flüchtigkeit des Propylalkohols erheblich geringer. Bei den Gemischen mit mehr als 50 Prozent Propylalkohol liegen die von Fräulein Clark gefundenen Werte sogar nicht unerheblich höher als unsere eigenen.

Für das System Methylalkohol-Wasser liegt meines Wissens nur eine Versuchsreihe von Dupré vor, die in Tabelle 19 mit unseren Zahlen verglichen wird. Es geht aus den Versuchen meines Erachtens hervor, daß die Werte Duprés wohl durchweg erheblich zu niedrig sind, was zum großen Teile auf die von Dupré seiner Berechnung zu Grunde gelegten und zweifellos unrichtigen Werte der spezifischen Wärme für die Gemische zurückzuführen ist.

Tabelle 18.

Propylalkohol - Wasser.

Vergleich mit B. M. Clark
bei 0°.

Gewichts- prozente Alkohol	Spezifische Wärme	
	B. M. Clark	E. u. M. Bose
31,7	5,03	7,26
39,0	5,63	6,06
52,5	4,20	3,95
56,2	3,68	3,40
63,9	2,81	2,33
70,9	2,02	1,49

Tabelle 19.

Methylalkohol - Wasser.

Vergleich mit Dupré. Ver-
suche bei ca. 18°.

Gewichts- prozente Methyl- alkohol	Spezifische Wärme	
	Dupré	E. u. M. Bose
10	4,19	5,19
20	7,46	8,39
30	8,95	10,08
40	9,08	10,14
50	8,89	9,43
60	8,30	8,38
70	6,89	6,99
80	4,49	5,30
90	2,63	3,14

Waren die bisher aufgezählten früheren Bestimmungen wirklich mit den unsrigen vergleichbar zu nennen, so ist das leider nicht der Fall mit den drei einzelnen Zahlwerten, welche Young und Fortey für je ein Aethyl-, Propyl- und Methylalkohol-Wassergemisch angeben. Die Angabe der beiden englischen Forscher erstreckt sich nämlich nur auf die Temperaturänderung, welche beim Mischen eintritt und mangels einer Angabe über den Wasserwert des gebrauchten Gefäßes ist eine sichere Vergleichung also nicht möglich. Ich beschränke mich daher darauf, die Temperaturänderung bei unseren eigenen Versuchen neben die von Young und Fortey angegebenen zu setzen. Die Uebereinstimmung ist hier überraschend gut, kann aber leider nur als ein Beweis dafür angesprochen werden, daß die Calorimeter-Wasserwerte in beiden Fällen nahe den gleichen relativen Wert gehabt haben müssen.

Tabelle 20.

Vergleich mit Young und Fortey.

Systeme	Gewichts- procente Alkohol	Temperatur vor der Mischung	Temperaturanstieg nach	
			Young u. Fortey	E. u. M. Bose
Methylalkohol-Wasser	72,73	21,7	+ 7,85	+ 7,95
Aethylalkohol- „	79,31	22,3	+ 2,95	+ 3,00
Propylalkohol- „	83,33	22,7	— 1,15	— 1,10

Wärmetönungen beim Vermischen zweier Alkohole.

Gemische zweier Alkohole entstehen stets unter sehr viel kleinerer Wärmetönung, als wenn Wasser eine der Komponenten des Gemisches ist. Des weiteren zeigt sich, daß die Wärmetönung nur in sehr geringem Grade von der Temperatur abhängig ist, wie das ja auch nach dem Verlauf der spezifischen Wärmen dieser Gemische (Teil I dieser Studien) nicht anders zu erwarten ist. Wir haben uns daher darauf beschränkt, bei Zimmertemperatur und bei Null Grad durch eine kleine Zahl von Versuchen das einfache Verhalten dieser Gemische zu erläutern. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengestellt.

Tabelle 21.
Gemische zweier Alkohole.
 Versuche bei ca. Null Grad.

Nummer des Versuchs	Es gelangten zur Mischung		Prozentische Zusammen- setzung		Korrigierte Tempe- raturänderung beim Mischen	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl der erhaltenen Gramm- calorien	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung für 1 gr Mischung
	gr	gr							
	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol					
88	174,64	28,74	85,87	14,13	— 0,05	0,577	— 7	+ 0,30	— 0,035
87	125,21	59,39	67,83	32,17	— 0,08	0,576	— 12	+ 0,27	— 0,065
86	58,51	123,39	32,17	67,83	— 0,12	0,559	— 14	+ 0,27	— 0,077
	Methyl- alkohol	Propyl- alkohol	Methyl- alkohol	Propyl- alkohol					
101	173,71	71,51	70,84	29,16	— 0,74	0,563	— 111	+ 0,30	— 0,452
103	118,15	130,91	47,44	52,56	— 0,95	0,555	— 133	+ 0,34	— 0,535
102	58,02	118,63	32,84	67,16	— 0,80	0,550	— 87	+ 0,31	— 0,492
	Aethyl- alkohol	Propyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Propyl- alkohol					
105	131,44	79,99	62,17	37,83	— 0,24	0,545	— 30	+ 0,27	— 0,142
104	117,11	141,96	45,20	54,80	— 0,21	0,543	— 29	+ 0,27	— 0,112

Tabelle 22.

Gemische zweier Alkohole.

Versuche bei Zimmertemperatur.

Nummer des Versuchs	Es gelangten zur Mischung		Prozentische Zusammen- setzung		Korrigierte Tempe- raturänderung beim Mischen	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl der erhaltenen Gramm- calorien	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung für 1 gr Mischung
	gr	gr							
	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol					
39	115,94	117,85	49,6	50,4	— 0,01	0,596	1,60	20,79	— 0,007
40	73,21	153,76	32,3	67,7	— 0,01	0,592	1,55	20,81	— 0,007
	Methyl- alkohol	Propyl- alkohol	Methyl- alkohol	Propyl- alkohol					
56	189,68	40,49	82,41	17,59	— 0,50	0,596	— 78,8	21,34	— 0,341
53	124,08	59,85	67,46	32,54	— 0,65	0,587	— 83,9	21,47	— 0,456
57	116,44	116,30	50,03	49,97	— 0,75	0,580	— 117	21,12	— 0,502
55	59,80	174,19	25,56	74,44	— 0,54	0,576	— 84,4	21,27	— 0,360
	Aethyl- alkohol	Propyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Propyl- alkohol					
54	115,26	117,20	49,58	50,42	— 0,19	0,569	— 29,0	21,54	— 0,125
58	72,35	147,80	32,86	67,14	— 0,21	0,572	— 30,8	21,02	— 0,140

Der quantitative Vergleich der in dem vorliegenden 2. Teil erhaltenen Resultate mit dem aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen zu erschließenden muß dem dritten Teile dieser Studien vorbehalten bleiben.

Calorimetrische Studien. III.

Beziehungen zwischen den Resultaten von Teil I und II.

Von

Emil Bose.

Vorgelegt von W. Voigt in der Sitzung vom 28. Juli 1908.

Die Gesamtheit des in den beiden ersten Teilen niedergelegten umfangreichen Beobachtungsmateriales erlaubt eine eingehende Prüfung der folgenden thermodynamischen Beziehung.

Bezeichnet $Q(x, t)$ die Wärmetönung, welche auftritt, wenn x Gramm der Flüssigkeit A bei der Temperatur t mit $1-x$ Gramm der Flüssigkeit B gemischt werden, sind ferner c_a und c_b die spezifischen Wärmen der reinen Substanzen A und B , dagegen c_m diejenige der entstandenen Mischung, dann ist

$$-\frac{dQ(x, t)}{dt} = c_m - [xc_a + (1-x)c_b]$$

Der in der eckigen Klammer eingeschlossene Term bedeutet denjenigen Wert der Wärmekapazität des Gemisches, welcher sich nach der Mischungsregel berechnen würde. Am Schlusse des ersten Teiles dieser Studien habe ich die der rechten Seite der obigen Gleichung entsprechenden Werte, (d. h. die Abweichungen der beobachteten spezifischen Wärme von dem aus den Werten für die reinen Komponenten unter Voraussetzung eines geradlinigen Verlaufs folgenden Werte) zusammengestellt für die Gemische von Wasser mit den drei ersten Vertretern der Reihe der normalen Alkohole und zwar von 5 zu 5 Prozent Alkoholgehalt und für drei verschiedene Temperaturintervalle, in welchen die Bestimmungen der spezifischen Wärme ausgeführt worden sind. Um die obige Gleichung an dem vorliegenden Beobachtungsmateriale einer umfassenden Prüfung zu unterziehen, ist es daher

nur noch nötig, für die betreffenden Gemische die Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen, also die linke Seite der obigen Gleichung für die betreffenden Temperaturintervalle zu berechnen. Aus den im zweiten Teile angegebenen von 5 zu 5 Prozent Alkoholgehalt interpolierten Isothermen der Mischungswärme für drei verschiedene Temperaturen ist das nicht direkt möglich, da die Intervallsbreite für die einzelnen spezifischen Wärmedifferenzen nur etwa 5 Grad beträgt. Es ließ sich jedoch auf folgende Weise das Gewünschte erreichen. Für jedes Gemisch wurden die Wärmetönungen bei den drei verschiedenen Temperaturen in ein Q, t -Koordinatensystem eingetragen, durch eine möglichst glatte Kurve verbunden und aus dieser die Werte der Wärmetönung von 5 zu 5 Grad interpoliert. Die so für die Gemische von Wasser mit Aethyl-, Propyl- und Methylalkohol erhaltenen Isothermen von 5 zu 5 Grad Temperaturdifferenz sind in den Tabellen 1, 2, 3 zusammengestellt und erlauben dann direkt die Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Wärmetönung in Intervallsbreiten von 5 Grad. Diese Temperaturkoeffizienten wurden nun für drei den spezifischen Wärmebestimmungen möglichst entsprechende Temperaturintervalle berechnet (Tabelle 4—6). Vergleicht man die in diesen Tabellen enthaltenen Werte mit den für die Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel erhaltenen Werten (Teil I, Tabelle 19—21, jedesmal die drei letzten Kolumnen), so zeigt sich, daß für die nahe bei Null Grad angestellten Versuche die Uebereinstimmung der beiden Größen eine glänzende zu nennen ist. Die Abweichungen sind hier stets durchaus innerhalb der erreichbaren Genauigkeitsgrenzen. Es ist übrigens schon hier zu erkennen, (man übersieht das am besten an den Kurventafeln I—III), daß die Abweichungen bei den Propylalkohol-Wassergemischen am kleinsten sind, bei den Aethyl- und noch mehr bei den Methylalkohol-Wassergemischen dagegen ein klein wenig größer ausfallen. Es nehmen also die Abweichungen zu, je leichter flüchtig der untersuchte Alkohol ist. Ich habe schon anlässlich der Veröffentlichung des die spezifischen Wärmen betreffenden Beobachtungsmateriales darauf hingewiesen, daß mir die Fehlerquellen erheblich mit der Flüchtigkeit der untersuchten Substanzen zuzunehmen scheinen und daß demgemäß zweifellos die beim Propylalkohol erzielten Resultate die genauesten, die beim Methylalkohol dagegen die am wenigsten guten sind. Derselben Ueberlegung zufolge ist ohne weiteres zu erwarten, daß auch mit zunehmender Temperatur die Ungenauigkeiten zunehmen werden. Dies ist namentlich bei dem sehr leicht-

Tabelle 1. *Aethylalkohol - Wasser.*
Isothermen der Mischungswärme für 1 gr Mischung von 5 zu 5 Grad Celsius.

Gewichts- procente Aethyl- alkohol	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	Gewichts- procente Wasser
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100
5	3,56	3,34	3,12	2,90	2,68	2,47	2,25	2,04	1,82	1,61	95
10	6,71	6,27	5,84	5,42	5,01	4,62	4,24	3,88	3,51	3,16	90
15	9,17	8,61	8,05	7,49	6,93	6,36	5,79	5,23	4,66	4,10	85
20	10,89	10,24	9,59	8,92	8,23	7,54	6,84	6,11	5,38	4,65	80
25	11,80	11,09	10,36	9,62	8,86	8,10	7,33	6,52	5,70	4,87	75
30	12,00	11,27	10,53	9,75	8,97	8,16	7,36	6,53	5,68	4,81	70
35	11,61	10,91	10,19	9,44	8,66	7,87	7,07	6,26	5,42	4,58	65
40	10,74	10,13	9,49	8,81	8,11	7,40	6,68	5,85	5,02	4,17	60
45	9,68	9,17	8,64	8,08	7,47	6,81	6,10	5,33	4,51	3,65	55
50	8,69	8,25	7,80	7,30	6,73	6,10	5,43	4,69	3,91	3,03	50
55	7,74	7,35	6,94	6,50	5,98	5,39	4,75	4,08	3,28	2,42	45
60	6,78	6,43	6,03	5,61	5,12	4,59	4,02	3,37	2,70	1,95	40
65	5,84	5,53	5,17	4,79	4,35	3,86	3,34	2,76	2,16	1,50	35
70	4,93	4,64	4,33	4,00	3,60	3,17	2,70	2,20	1,66	1,07	30
75	4,08	3,83	3,56	3,27	2,93	2,56	2,16	1,70	1,21	0,71	25
80	3,34	3,12	2,91	2,64	2,34	2,00	1,64	1,26	0,82	0,37	20
85	2,69	2,51	2,31	2,06	1,80	1,52	1,22	0,88	0,51	0,13	15
90	2,01	1,86	1,68	1,48	1,26	1,04	0,81	0,54	0,27	0,00	10
95	1,19	1,08	0,96	0,83	0,69	0,55	0,41	0,26	0,10	—	5
100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0

Tabelle 2. *Propylalkohol-Wasser.*
Isothermen der Mischungswärmen für 1 gr Mischung von 5 zu 5 Grad Celsius.

Gewichts- procente Propyl- alkohol	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	Gewichts- procente Wasser
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100
5	3,00	2,79	2,56	2,33	2,10	1,86	1,61	1,36	1,11	0,85	95
10	5,64	5,16	4,71	4,24	3,77	3,30	2,83	2,35	1,88	1,40	90
15	7,56	6,87	6,20	5,54	4,88	4,22	3,57	2,91	2,27	1,63	85
20	8,49	7,52	6,66	5,87	5,08	4,30	3,54	2,79	2,08	1,40	80
25	8,31	7,35	6,44	5,57	4,74	3,92	3,15	2,42	1,70	1,01	75
30	7,57	6,71	5,89	5,10	4,32	3,54	2,78	2,04	1,32	+ 0,62	70
35	6,72	5,97	5,22	4,49	3,76	3,04	2,33	1,62	+ 0,91	+ 0,21	65
40	5,91	5,22	4,54	3,85	3,17	2,49	1,81	1,14	+ 0,46	- 0,21	60
45	5,10	4,50	3,88	3,25	2,60	1,96	1,33	+ 0,57	+ 0,01	- 0,65	55
50	4,29	3,75	3,20	2,63	2,05	1,45	0,86	+ 0,25	- 0,40	- 1,05	50
55	3,55	3,07	2,57	2,06	1,53	0,98	+ 0,42	- 0,18	- 0,80	- 1,43	45
60	2,83	2,41	1,97	1,50	1,01	+ 0,50	- 0,02	- 0,57	- 1,15	- 1,76	40
65	2,17	1,81	1,43	1,01	+ 0,54	+ 0,07	- 0,40	- 0,94	- 1,50	- 2,08	35
70	1,57	1,24	0,88	+ 0,49	+ 0,08	- 0,35	- 0,80	- 1,28	- 1,80	- 2,34	30
75	1,02	+ 0,73	+ 0,42	+ 0,06	- 0,32	- 0,72	- 1,13	- 1,57	- 2,04	- 2,53	25
80	+ 0,55	+ 0,32	+ 0,06	- 0,25	- 0,58	- 0,96	- 1,33	- 1,75	- 2,19	- 2,66	20
85	+ 0,20	- 0,01	- 0,23	- 0,49	- 0,77	- 1,07	- 1,39	- 1,73	- 2,10	- 2,51	15
90	0,00	- 0,14	- 0,30	- 0,49	- 0,71	- 0,94	- 1,19	- 1,45	- 1,72	- 2,01	10
95	- 0,07	- 0,14	- 0,33	- 0,33	- 0,44	- 0,56	- 0,69	- 0,84	- 1,02	- 1,20	5
100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0

Tabelle 3. Methylalkohol - Wasser.

Isothermen der Mischungswärmen für 1 gr Mischung von 5 zu 5 Grad Celsius.

[illegible]

Tabelle 4.

Aethylalkohol - Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungs-
wärme in verschiedenen Temperatur-
intervallen.

Gewichts- procente Aethyl- alkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 gr Mischung		
	zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0,000	0,000	0,000
5	0,044	0,042	0,044
10	0,088	0,078	0,074
15	0,112	0,114	0,114
20	0,130	0,138	0,146
25	0,142	0,152	0,164
30	0,146	0,162	0,170
35	0,140	0,158	0,168
40	0,122	0,142	0,166
45	0,102	0,132	0,164
50	0,088	0,126	0,156
55	0,078	0,118	0,150
60	0,070	0,106	0,134
65	0,062	0,098	0,120
70	0,058	0,086	0,108
75	0,050	0,074	0,098
80	0,044	0,068	0,088
85	0,036	0,056	0,074
90	0,030	0,044	0,054
95	0,022	0,028	0,032
100	0,000	0,000	0,000

Tabelle 5.

Propylalkohol - Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungs-
wärme in verschiedenen Temperatur-
intervallen.

Gewichts- procente Propyl- alkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 gr Mischung		
	zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0,000	0,000	0,000
5	0,042	0,048	0,050
10	0,096	0,094	0,094
15	0,138	0,132	0,128
20	0,194	0,156	0,142
25	0,192	0,164	0,144
30	0,172	0,156	0,144
35	0,150	0,144	0,142
40	0,138	0,136	0,136
45	0,120	0,128	0,132
50	0,108	0,120	0,130
55	0,096	0,110	0,124
60	0,084	0,102	0,116
65	0,072	0,094	0,112
70	0,066	0,086	0,104
75	0,058	0,080	0,094
80	0,046	0,072	0,088
85	0,042	0,060	0,074
90	0,028	0,046	0,054
95	0,014	0,024	0,036
100	0,000	0,000	0,000

Tabelle 6.

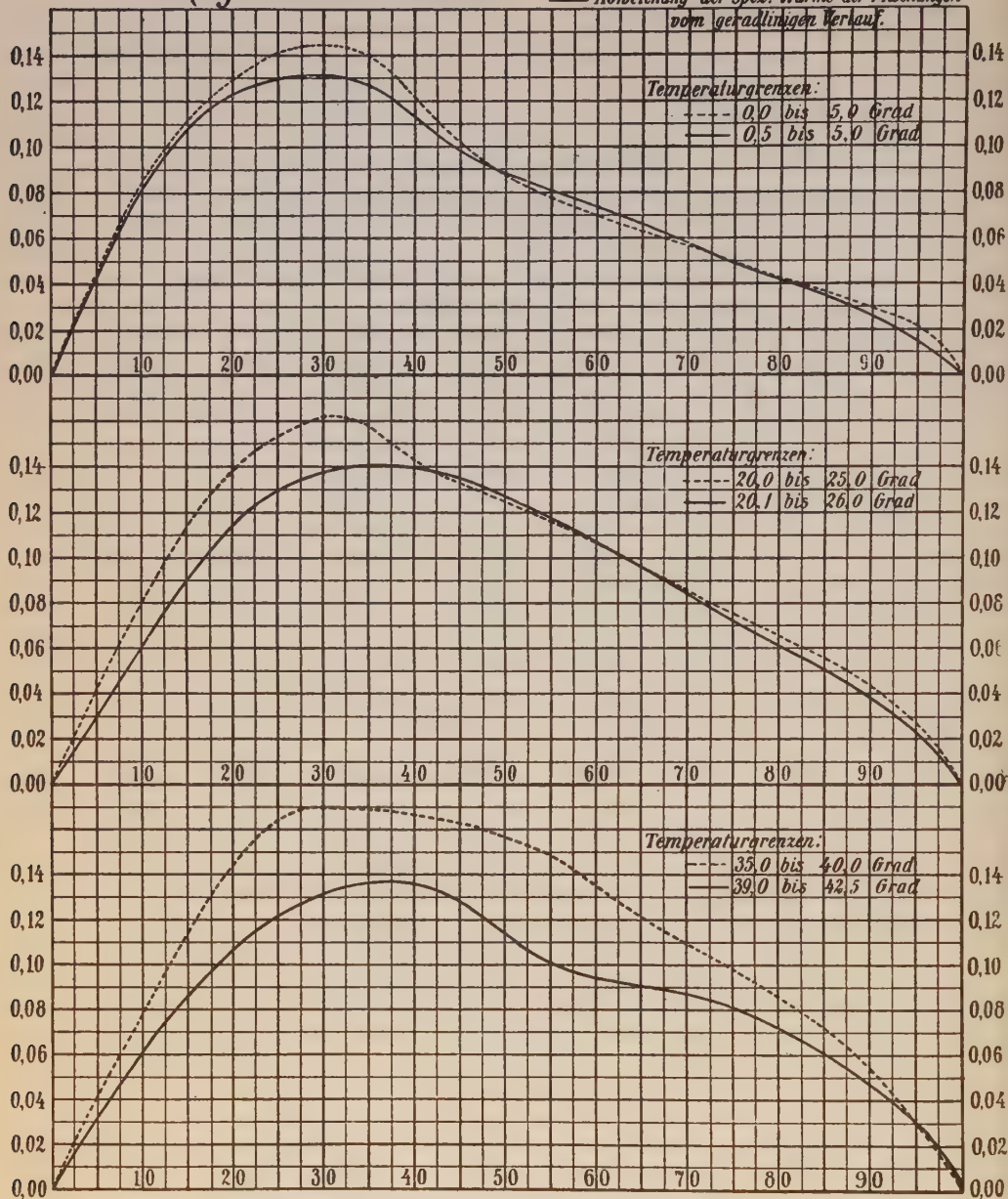
Methylalkohol - Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme in verschiedenen Temperaturintervallen.

Gewichts- procente Methyl- alkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 gr Mischung		
	zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0,000	0,000	0,000
5	0,028	0,028	0,032
10	0,058	0,058	0,062
15	0,058	0,074	0,084
20	0,052	0,082	0,110
25	0,042	0,086	0,124
30	0,032	0,086	0,140
35	0,028	0,090	0,138
40	0,024	0,084	0,142
45	0,024	0,086	0,138
50	0,020	0,086	0,128
55	0,018	0,082	0,118
60	0,016	0,076	0,112
65	0,018	0,062	0,110
70	0,016	0,058	0,098
75	0,016	0,052	0,090
80	0,014	0,048	0,082
85	0,010	0,042	0,078
90	0,008	0,036	0,070
95	0,008	0,020	0,046
100	0,000	0,000	0,000

Aethylalkohol - Wasser

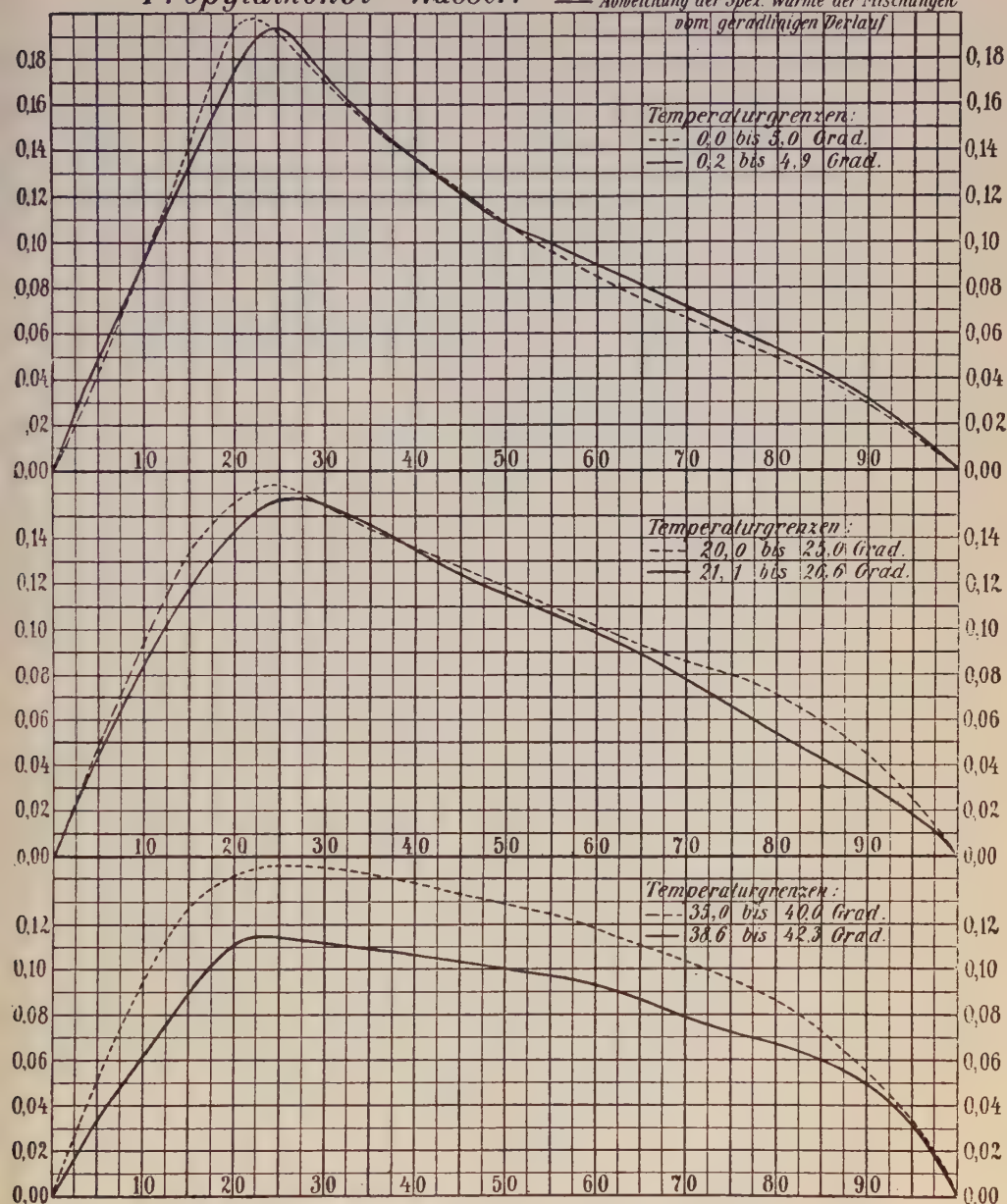
--- Temperaturkoeffizient der Mischungswärme
 — Abweichung der spez. Wärme der Mischungen
 vom geradlinigen Verlauf.

**Gewichtsprocente Aethylalkohol**

Kurvентafel I.

Propylalkohol - Wasser.

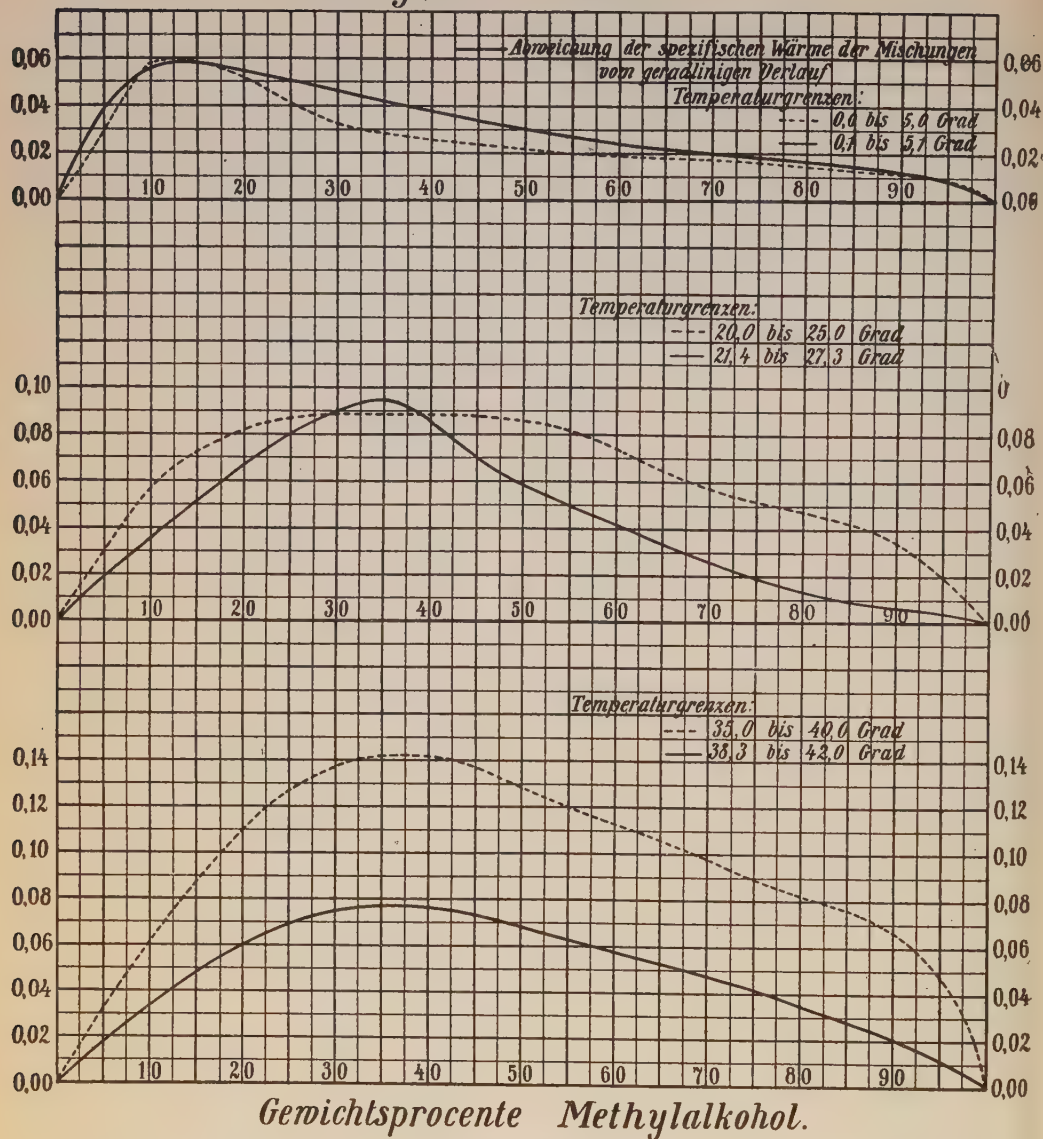
---- Temperaturkoeffizient der Mischungswärme
 — Abweichung der Spez. Wärme der Mischungen
 vom geradlinigen Verlauf

*Gerichtsprocente Propylalkohol.*

Kurvventafel II.

24*

Methylalkohol - Wasser.



Kurventafel III.

flüchtigen Methylalkohol vorausszusehen, dessen alkoholreiche Gemische, sowie der reine Alkohol selbst bis nahe zum Siedepunkt zur Untersuchung gelangten. Für die bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche ergibt sich beim Propylalkohol noch eine glänzende Uebereinstimmung der beiden zu vergleichenden Größen, doch ist schon zu erkennen, daß eine gewisse Tendenz vorliegt, etwas zu große Temperaturkoeffizienten zu bekommen oder, was auf dasselbe hinauskommt, etwas zu kleine Abweichungen der spezifischen Wärme von der Mischungsregel. Im einzelnen liegen zwar die Differenzen hier wie beim Aethylalkohol noch stets innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler und nur das ziemlich regelmäßige einseitige Abweichen gibt Anlaß zu dieser Bemerkung. Beim Methylalkohol sind die Abweichungen bei Zimmertemperatur schon erheblich größer. Es läßt sich jedoch sagen, daß ein Fehler von nur $\frac{1}{2}$ Prozent in den spezifischen Wärmebestimmungen genügt, um alle Differenzen beim Propyl- und beim Aethylalkohol zum Verschwinden zu bringen. Beim Methylalkohol müßte der Fehler in der spezifischen Wärmebestimmung an einzelnen Stellen schon fast bis 1 Prozent betragen. Auch durch einen Fehler in der Bestimmung der Mischungswärme von etwa 1 Prozent kann jede der Differenzen erklärt werden. Bei der höchsten zur Untersuchung herangezogenen Temperatur ist bei allen drei Alkoholen ein durchaus einseitiges Ueberwiegen der Temperaturkoeffizienten über die Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel zu konstatieren. Es ist aber hier darauf hinzuweisen, daß die Fehlerquellen bei calorimetrischen Messungen oberhalb 40 Grad doch ganz erheblich größer sind als bei den niedrigen Temperaturen, und durch solche aller Wahrscheinlichkeit nach die Diskrepanz bedingt wird. Als naheliegendste Fehlerquelle, welche für diese einseitigen Abweichungen herangezogen werden könnte, wäre die Verdunstung bei den Mischversuchen zu betrachten. Diese würde stets bedingen, daß die Wärmetönung bei ca. 40 Grad zu klein gefunden würde und demnach der Temperaturkoeffizient seinem absoluten Werte nach zu groß. Ich wäre gerne bereit, den Einfluß dieser Fehlerquelle zuzugestehen, und was die beim Methylalkohol erhaltenen Werte betrifft, so bin ich sogar fest überzeugt, daß wenigstens ein erheblicher Teil der Abweichungen auf ihr Konto kommt. Es besteht aber ein durchaus stichhaltiger Grund, der beweist, daß eine völlige Erklärung der Differenzen damit nichts weniger als erreicht wird. Die Verdunstung bewirkt nämlich in jedem Falle, daß die beobachtete Wärmetönung ihrem Absolutwerte nach zu klein gefunden werden muß, ganz gleichgültig,

ob die Wärmetönung selbst positiv oder negativ ist. Infolgedessen hätte beim Propylalkohol, wo bei Temperaturen über 40 Grad die Wärmetönungen bei den meisten Mischungen negativ sind, der Temperaturkoeffizient also, falls er durch Verdunstung gefälscht sein sollte, nur zu klein gefunden werden können. Dem gegenüber liegt auch in diesem Gebiete ein zu großer Temperaturkoeffizient vor, so daß die Differenz sicher nicht durch Verdunstung allein erklärt werden kann. Welches daher der Grund für die bei höheren Temperaturen immer deutlicher hervortretenden Differenzen zwischen Temperaturkoeffizient der Mischungswärme und Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel ist, das muß ich vorerst als durchaus offene Frage betrachten. Es wäre ja zunächst noch daran zu denken, daß die zu prüfende Gesetzmäßigkeit nur dann streng gilt, wenn die äußere Arbeitsleistung beim Mischungsvorgange völlig zu vernachlässigen ist; aber eine einfache Ueberschlagsrechnung zeigt sofort, daß die durch die Volumänderung beim Mischungsvorgang stattfindenden äußeren Arbeitsleistungen so klein sind, daß dieselben nur eine mit den heutigen Hilfsmitteln für calorimetrische Messungen nicht mehr nachweisbare Differenz zwischen den in obiger Gleichung einander gleichgesetzten Größen bedingen könnten.

Daß durch irgend eine Verunreinigung diese einseitige Differenz zustande kommen sollte, ist ebenfalls nicht aufrechtzuerhalten. Es ist nämlich der obige thermodynamische Satz völlig unabhängig davon, ob ich zwei reine Substanzen oder zwei beliebige Flüssigkeiten mit einander mische, sofern nur überhaupt völliges Vermischen eintritt. Da aber zur spezifischen Wärmebestimmung stets das gleiche Material verwendet wurde, wie zu den Mischversuchen, so sollte sogar der Einfluß beliebig großer Verunreinigungen die zu verifizierende Gesetzmäßigkeit nicht beeinträchtigen dürfen.

Ein erheblicher Teil der Differenzen würde fortfallen, wenn stets die Werte der spezifischen Wärme für den reinen Alkohol ein wenig zu hoch gefunden worden wären. Es ist das der Hauptgrund für meine im ersten Teile dieser Studien ausgesprochene Vermutung, daß ich bei dem reinen Alkohole namentlich die bei höheren Temperaturen gefundenen Werte eher für zu hoch als zu niedrig halte, obgleich dieselben meist aber erheblich niedriger gefunden wurden als bisher nach älteren Versuchen angenommen werden mußte.

Wie ich schon früher mitteilte, ist mit den umfangreichen Messungen über Mischungswärmen zugleich bezweckt worden, den calorimetrischen Teil eines Beobachtungsmateriales herbeizuschaffen,

das eine Prüfung der allgemeinen Nernstschen Formel für Mischungswärmen gestattet.

Es ist meines Wissens bisher kein Beispiel bekannt, daß die von Nernst abgeleitete vollständige Formel für die Mischungswärme einer Prüfung unterzogen worden wäre. Die Ursache ist, daß in dieser Formel noch mehr als in der Kirchhoffschen für die Verdünnungswärme der Einfluß auch von sehr kleinen Beobachtungsfehlern in der Bestimmung der Dampfdrucke sich in der verhängnisvollsten Weise summiert und dadurch die Berechnung der Mischungswärme aus den Dampfdruckkurven eine recht unsichere wird. In einem besonders einfachen Falle bin ich nun in der Lage, die Gültigkeit der Nernstschen Formel an einem binären System bündig zu erweisen. Mischt man x Grammmoleküle der Substanz a mit $1 - x$ Grammmolekülen einer Substanz b , bezeichnet ferner p_a den Dampfdruck der reinen Substanz a , p_b denjenigen der reinen Substanz b , und sind die Partialdrucke der beiden Komponenten über der Mischung p'_a und p'_b , alles bei der absoluten Temperatur T , so lautet die Nernstsche Formel bekanntlich:

$$(1) \quad Q(x, T) = RT^2 \frac{d}{dT} \left[x \ln \frac{p_a}{p'_a} + (1 - x) \ln \frac{p_b}{p'_b} \right].$$

Nun ist in einigen Fällen von binären Gemischen beobachtet worden, daß der gesamte Dampfdruck der Mischungen, also die jeweilige Summe der beiden Partialdrucke, linear zwischen den Werten für die Dampfdrucke der reinen Komponenten verläuft. Das ist zum Beispiel der Fall für die von Zawidzki¹⁾ untersuchten Gemische von Benzol und Aethylenchlorid und von Propylenbromid und Aethylenbromid. Hier konnte Zawidzki nachweisen, daß alsdann auch die Partialdrucke der beiden Komponenten einen geradlinigen Verlauf aufweisen. Es bedarf einerseits nur einer oberflächlichen Betrachtung des Kurvenmaterials der Zawidzki'schen Arbeit, um aus dem stets analogen Verlauf der beiden Partialdruckkurven zu folgern, daß, wenn die Kurve des gesamten Dampfdruckes den Spezialfall der geraden Linie annimmt, dies stets auch bei den beiden Partialdruckkurven der Fall sein muß. In der Tat läßt sich auch leicht rechnerisch zeigen, daß der beiderseits geradlinige Verlauf der Partialdrucke der Forderung der Duhem-Margules'schen Differentialgleichung für die Abhängigkeit der Partialdrucke von der Zusammensetzung des Gemisches entspricht.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

Die Margules'sche Differentialgleichung lautet in unserer Bezeichnungsweise:

$$(2) \quad \frac{d \ln p'_a}{d \ln x} = \frac{d \ln p'_b}{d \ln (1-x)}.$$

Für den Fall des geradlinigen Verlaufes der Kurven für p'_a und p'_b lassen sich bezüglich der linken Seite der obigen Gleichung die folgenden Schlüsse ziehen. Die Gleichung der p'_a -Kurve ist

$$p'_a = p_a \cdot x$$

woraus direkt durch Logarithmieren und Differentieren nach $\ln p$ folgt, daß

$$\frac{d \ln p'_a}{d \ln x} = 1.$$

In ganz derselben Weise ergibt sich auch

$$\frac{d \ln p'_b}{d \ln (1-x)} = 1$$

und damit der Nachweis, daß der beiderseits geradlinige Verlauf die Margules'sche Differentialgleichung befriedigt.

Aus diesen Ueberlegungen folgt nunmehr sogleich die Berechtigung, auch in einem Falle, wo nur der geradlinige Verlauf der Kurve des gesamten Dampfdruckes ermittelt worden ist, ohne daß (wie bei den von Zawidzki untersuchten Fällen) der Partialdruck der Komponenten einzeln gemessen wurde, zu schließen, daß auch die beiden Partialdruckkurven für sich einen geradlinigen Verlauf haben müssen. Dieser Fall liegt vor bei Gemischen von Methylalkohol mit Aethylalkohol, wo der geradlinige Verlauf des Gesamtdruckes beobachtet worden ist¹⁾. Wir dürfen also folgern, daß auch hier die Kurven der einzelnen Partialdrucke geradlinig verlaufen. Damit sind wir in der Lage, für eine Temperatur, für welche die Summe der Partialdrucke gemessen ist, die beiden Summanden einzeln zu berechnen. Dazu dienen einfach die beiden Gleichungen

$$(3a, 3b) \quad p'_a = x p_a \quad \text{und} \quad p'_b = (1-x) p_b.$$

Weiterhin stellen wir folgende Betrachtung an. Obgleich die Dampfdrucke der Gemische meines Wissens erst für eine Temperatur gemessen worden sind, so können wir doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der hier gefundene

1) S. Young, Fractional Distillation. London 1903.

geradlinige Verlauf auch bei anderen Temperaturen vorliegen wird, insbesondere wenn diese in der Nähe der ersteren liegen.

Dieser Schluß gewinnt ganz erheblich an Sicherheit dadurch, daß sich gerade bei dem binären System Methylalkohol-Aethylalkohol eine andere Eigenschaft aufweisen läßt, welche ebenfalls einen geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten besitzt und welche nachweislich diesen geradlinigen Verlauf bei erheblichen Temperaturänderungen beibehält. Es ist das die spezifische Wärme der Gemische. Für diese konnte ich durch Versuche mit Herrn Müller (Teil I dieser Studien) nachweisen, daß sowohl bei Null Grad als auch bei Temperaturen zwischen 20 und 30 Grad die spezifische Wärme innerhalb der Versuchsfehler geradlinigen Verlauf zwischen den Werten für die reinen Komponenten aufweist. Die Annahme, daß es mit dem Verlauf der Dampfdrucke ähnlich sei, ist daher wohl als ganz berechtigt anzusehen.

Auf Grund dieser Ueberlegung darf ich in die Gleichung (1) an Stelle der Werte für p'_a und p'_b die der Gleichungen (3a) und (3b) entsprechenden Werte substituieren. Dann wird:

$$Q(x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT} \left[x \ln \frac{1}{x} + (1-x) \ln \frac{1}{1-x} \right].$$

In diesem Ausdruck aber ist die ganze eckige Klammer von T unabhängig, und demnach der Temperaturkoeffizient derselben Null. Es folgt somit, daß

$$Q(x, T) = 0$$

sein muß und zwar für beliebige Werte von x für ein gewisses Bereich von Temperaturen. Damit haben wir eine Folgerung der Nernstschen Gleichung für die Mischungswärme erhalten, welche eine einfache, aber doch recht allgemeine Aussage macht über die Wärmetönungen beim Mischen von Methylalkohol mit Aethylalkohol. Diese Folgerung steht nun in bester Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ich habe nämlich in Gemeinschaft mit meiner Frau unter anderm die Wärmetönung beim Mischen dieser beiden Alkohole sowohl bei Null Grad wie auch bei Zimmertemperatur gemessen (Teil II dieser Studien), und wir haben in beiden Fällen über das ganze Mischungsbereich beim Mischen nur Wärmetönungen erhalten, deren Abweichungen von dem Werte Null meist völlig innerhalb der Versuchsfehler unserer gerade für diesen Zweck nicht sehr geeigneten Anordnung liegen. Die Wärmetönungen sind hier also jedenfalls sehr klein und zwar nicht allein für ver-

schiedene Werte von x , sondern auch bei verschiedenen Temperaturen. Die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur wird in diesem Falle auch dadurch erwiesen, daß die spezifische Wärme der Mischungen der in Rede stehenden beiden Alkohole sich nach der Mischungsregel berechnen läßt, ein Resultat, welches ich, wie oben erwähnt, durch Versuche mit Herrn Müller erhalten habe und aus welchem auf Grund der oben konstatirten thermodynamischen Beziehung direkt die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur folgt. Uebrigens ist auch dieser geradlinige Verlauf der spezifischen Wärmen, wie schon erwähnt, in verschiedenen Temperaturbereichen vorgefunden worden und es kann demnach die Nernstsche Formel für die Mischungswärme an dem Beispiele des allerdings besonders einfach sich verhaltenden Systemes Methylalkohol-Aethylalkohol als vollständig bestätigt angesehen werden.

Grundlagen für eine Theorie der unendlichen Matrizen.

Von

Ernst Hellinger und **Otto Toeplitz** in Göttingen.

Vorgelegt von D. Hilbert in der Sitzung vom 28. Juli 1906.

Es hat sich in der Algebra der gemeinen komplexen Größen vielfach als nützlich herausgestellt, neben den komplexen Größen selbst auch noch quadratische Systeme von solchen:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} = (a_{ik}) = A,$$

sog. Matrizen, als Objekte der Rechnung einzuführen, und zwar in der folgenden Weise: Unter der Summe zweier Matrizen (a_{ik}) , (b_{ik}) versteht man die Matrix $(a_{ik} + b_{ik})$, unter dem Produkt von (a_{ik}) und (b_{ik}) die Matrix $\left(\sum_{\alpha=1}^n a_{i\alpha} b_{\alpha k}\right)$; alsdann kann man die elementaren Rechenregeln der Addition und Multiplikation leicht beweisen, nur gilt das kommutative Gesetz der Multiplikation nicht. n , die Reihenzahl der Matrizen, ist hierbei eine willkürlich, aber fest gewählte ganze Zahl.

Neuere Untersuchungen aus dem Gebiete der Integralgleichungen und insbesondere die kürzlich von Herrn D. Hilbert gegebene Theorie der quadratischen Formen von unendlichvielen Variablen¹⁾ haben nun die Aussicht eröffnet, daß ein ähnlicher Kalkül mit unendlichen Matrizen ($n = \infty$) sich für manche Gebiete der Analysis in ähnlicher Art als nützlich erweisen könnte.

Unter einer unendlichen Matrix verstehen wir ein quadratisches, nach rechts und unten unbegrenzt ausgedehntes System

1) Diese Nachr. 1906, S. 157 ff.

komplexer Größen

$$\begin{pmatrix} a_{11}, a_{12}, \dots \\ a_{21}, a_{22}, \dots \\ \dots \end{pmatrix} = (a_{ik}) \quad (i, k = 1, 2, \dots),$$

eine sogenannte Doppelfolge. Man kann von solchen Systemen sprechen, ohne über ihre Elemente irgend welche Konvergenzeigenschaften vorauszusetzen; man kann auch die Summe $(a_{ik} + b_{ik})$ zweier solcher Matrizen stets bilden; aber man kann nicht ohne weiteres von dem Produkte $(\sum_{\alpha=1,2,\dots} a_{i\alpha} b_{\alpha k})$ reden, da die unendliche Reihe $\sum_{\alpha} a_{i\alpha} b_{\alpha k}$ nicht zu konvergieren braucht, wenn man die a_{ik}, b_{ik} ganz willkürlich wählt. Danach ist es ausgeschlossen, in strenger Analogie mit dem Verfahren bei endlichem n die Gesamtheit aller unendlichen Matrizen als Objekte der Rechnung aufzufassen.

So entsteht die Aufgabe, aus der Gesamtheit aller unendlichen Matrizen eine möglichst weite Gesamtheit herauszugreifen, in der sich die elementaren Rechenoperationen etablieren lassen, d. h. das allgemeinste System von unendlichen Matrizen zu umgrenzen, das den folgenden Forderungen genügt:

- I. Die Summe zweier Matrizen des Systems gehört wiederum dem Systeme an.
- II. Das Produkt zweier Matrizen des Systems existiert in dem Sinne, daß $\sum_{\alpha} a_{i\alpha} b_{\alpha k}$ absolut ¹⁾ konvergiert, und gehört wieder dem Systeme an.

Vollständigkeitsforderung \mathfrak{B} (I, II): Das System ist nicht als Teil in einem anderen Systeme unendlicher Matrizen enthalten, welches ebenfalls den Forderungen I, II genügt.

Bei der Behandlung dieser Aufgabe sind wir unter anderem zu folgenden Resultaten gelangt. Ein gewisses System unendlicher Matrizen, welches in der erwähnten Mitteilung von Herrn Hilbert eine Rolle spielt, genügt allen drei Forderungen; es ist dies das System derjenigen Matrizen (a_{ik}) , deren zugehörige Bilinearformen $\sum_{i,k} a_{ik} x_i y_k$ absolut konvergieren und dem Betrage nach unter einer von den x_i, y_k unabhängigen Grenze M bleiben für alle reellen positiven x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots , deren Quadratsummen $\sum_i x_i^2, \sum_k y_k^2$ konvergieren und gleich 1 sind ²⁾; dieses System möge als das System \mathfrak{H} bezeichnet werden.

1) Ohne eine derartige Forderung kann man das associative Gesetz der Multiplikation nicht beweisen.

2) In Hilbertscher Benennung: beschränkte Formen.

Der Beweis, daß \mathfrak{H} den drei aufgestellten Forderungen genügt, stützt sich auf die folgenden beiden Konvergenzsätze, die wohl auch an sich Interesse bieten:

Hilfssatz 1. Sei a_1, a_2, \dots eine unendliche Folge reeller positiver Größen und konvergiert die unendliche Reihe (Linearform) $\sum_i a_i x_i$ für alle diejenigen reellen positiven x_1, x_2, \dots , deren Quadratsumme $\sum_i x_i^2$ konvergiert und gleich 1 ist, so konvergiert auch $\sum_i a_i^2$, und es ist für alle jene x_i :

$$\sum_i a_i x_i \leq \sqrt{\sum_i a_i^2}.$$

Hilfssatz 2. Sei eine unendliche Doppelfolge reeller positiver Größen vorgelegt, die der Symmetriebedingung $a_{ik} = a_{ki}$ genügt, und konvergiert die quadratische Form $\sum_{i,k} a_{ik} x_i x_k$ für alle reellen positiven Wertsysteme x_1, x_2, \dots mit konvergenter Quadratsumme $\sum_i x_i^2 = 1$, so gibt es eine reelle positive Zahl M derart, daß für alle jene Wertsysteme x_i der Wert der unendlichen quadratischen Form

$$\sum_{i,k} a_{ik} x_i x_k \leq M$$

ist.

Man kann diese Sätze auch kurz so aussprechen: Hat eine lineare oder quadratische Form der unendlichvielen Variablen für jedes der Bedingung $\sum_i x_i^2 \leq 1$ genügende Wertsystem einen endlichen Wert, so bleibt sie in dem ganzen Gebiete $\sum_i x_i^2 \leq 1$ unter einer endlichen Grenze (ist „beschränkt“).

Daß \mathfrak{H} den Forderungen I, II genügt, folgt, wie auch in der Note von Herrn Hilbert enthalten, leicht aus den dort benutzten einfachen Ungleichungen¹⁾. Schwieriger ist der Beweis der Vollständigkeit von \mathfrak{H} , der sich auf den tiefer liegenden Hilfssatz 2 stützt.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß \mathfrak{H} , obwohl es der Vollständigkeitsforderung genügt, nicht alle Systeme unendlicher Matrizen als Teilsysteme enthält, welche den Forderungen I, II genügen. Man erhält ein anderes, ebenfalls der Vollständigkeitsforderung genügendes System aus den Matrizen A von \mathfrak{H} , indem man $P^{-1}AP$ bildet, unter P , P^{-1} etwa die Matrizen

1) L. c. S. 176 ff. — Bei Herrn Hilbert entspricht dem Produkte der Matrizen (a_{ik}) , (b_{ik}) die Faltung der zugehörigen Bilinearformen

$$A(x, \cdot) B(\cdot, y) = \sum_{i,k,\alpha} a_{i\alpha} b_{\alpha k} x_i y_k.$$

$$\begin{pmatrix} 1, & 0, & 0, & . \\ 0, & \frac{1}{2}, & 0, & . \\ 0, & 0, & \frac{1}{3}, & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1, & 0, & 0, & . \\ 0, & 2, & 0, & . \\ 0, & 0, & 3, & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}$$

verstanden. Indem man P variiert, gewinnt man eine große Menge solcher zu \mathfrak{H} holoeidrisch-isomorpher; von \mathfrak{H} verschiedener Systeme, die alle ebenfalls I, II, $\mathfrak{B}(I, II)$ genügen.

Man kann \mathfrak{H} unter der Gesamtheit dieser zu \mathfrak{H} isomorphen Systeme eindeutig durch die weitere Forderung charakterisieren:

III. Ist (a_{ik}) eine Matrix des Systemes, so gehört die „konjugierte Matrix“

$$A' = (a_{ik}) = \begin{pmatrix} a_{11}, & a_{21}, & \dots \\ a_{12}, & a_{22}, & \dots \\ . & . & . \end{pmatrix}$$

gleichfalls dem Systeme an.

Aber mit diesen zu \mathfrak{H} isomorphen Systemen ist die Gesamtheit der Systeme, die I, II, $\mathfrak{B}(I, II)$ genügen, noch nicht erschöpft. Das System \mathfrak{A} aller unendlichen Matrizen, in deren jeder Kolonne immer nur eine endliche Anzahl von Null verschiedener Elemente steht (die aber mit dem Kolonnenindex beliebig wachsen kann), und deren Elemente im übrigen keiner Konvergenzbedingung unterworfen sind, genügt ebenfalls den drei Forderungen; man kann beweisen, daß es zu \mathfrak{H} nicht holoeidrisch-isomorph ist. Ebenso zeigt die Gesamtheit \mathfrak{B} aller unendlichen Matrizen, deren jede Zeile sowohl als Kolonne immer nur endlich viele von Null verschiedene Elemente aufweist, die wiederum keiner Konvergenzeinschränkung unterworfen sind, daß \mathfrak{H} nicht das einzige System ist, welches I, II, III und $\mathfrak{B}(I, II, III)$ genügt, d. h. in keinem größeren, I, II, III genügenden Systeme enthalten ist. Vielmehr existiert noch eine große Fülle derartiger Systeme.

Wir behalten es einer ausführlichen Veröffentlichung vor, über alle diese verschiedenen Systeme und ihre Bedeutung für die Analysis eine Uebersicht zu geben. Auch von der Division wird dort noch zu handeln sein. Bei ihr tritt schon im Systeme \mathfrak{H} gegenüber den endlichen Matrizen als neu die Möglichkeit auf, daß zu einer (unsymmetrischen) Matrix unendlich viele Reziproke im Systeme existieren, d. h. solche die mit ihr multipliziert die Einheitsmatrix:

$$E = \begin{pmatrix} 1, & 0, & 0, & . \\ 0, & 1, & 0, & . \\ 0, & 0, & 1, & . \\ . & . & . & . \end{pmatrix}$$

ergeben. Ein Beispiel bietet die Matrix

$$\begin{pmatrix} 0, & 1, & 0, & \cdot \\ 0, & 0, & 1, & \cdot \\ 0, & 0, & 0, & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix},$$

zu der die Matrizen:

$$\begin{pmatrix} a_1, & a_2, & a_3, & \cdot \\ 1, & 0, & 0, & \cdot \\ 0, & 1, & 0, & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

für beliebige a_1, a_2, \dots reziprok sind. Zum Schluß sei hier nur noch der Satz erwähnt, daß jedes $I, II, \mathfrak{B}(I, II)$ genügende System die Einheitsmatrix E enthält.

Göttingen, Juli 1906.

Seismische Registrierungen in Göttingen im Jahre 1905.

Von

G. Angenheister.

Mit 1 Tafel.

Vorgelegt von E. Wiechert in der Sitzung am 28. Juli 1906.

Vorwort.

Die vorliegende Bearbeitung der Erdbeben-Diagramme der Seismometer des Göttinger geophysikalischen Institutes erstreckt sich auf das Jahr 1905 und schließt sich an den Bericht über das Jahr 1904 von H. Schering und den des letzten Halbjahres 1903 von v. d. Borne. Als Vorarbeiten zu dieser Bearbeitung waren vorhanden die bereits veröffentlichten wöchentlichen Erdbebenberichte, die von Januar 1905 bis August von H. Schering, von August und September von A. Kohlschütter und von Oktober bis Dezember vom Verfasser bearbeitet waren. Der vorliegende Bericht unterscheidet sich von den früheren Jahresberichten in zweifacher Weise. Während bisher nur die Aufzeichnungen des Wiechertschen astatischen 1200 kg Pendels zu Grunde lagen, sind hier von Anfang April 1905 an die Aufzeichnungen eines neuen Pendels zur Registrierung der Horizontal-Komponente (einstweilen nur N-S), des sogenannten 17000 kg Pendels, ferner von Anfang August 1905 an auch die Aufzeichnungen eines neuen Vertikal-Seismometers hinzugezogen worden. Beide Instrumente sind von Herrn Prof. Wiechert konstruiert. Eine Beschreibung derselben findet sich in der Festschrift: „die physikalischen Institute der Universität Göttingen“¹⁾, eine genauere Erklärung wird demnächst erscheinen. Bei der Bearbeitung der Beben ergänzen sich diese

1) Herausgegeben von der Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1906.

drei Instrumente; die Nahbeben und Vorläufer (kurzer Periode) zeichnet das 17000 kg Pendel am schärfsten auf; die langen Wellen das astatische Pendel. Der erste Vorläufer wird am deutlichsten vom Vertikal-Seismographen aufgezeichnet. Jedoch ließ sich, was Schlüter und jüngst Benndorf¹⁾ sagt, nicht bestätigen, nämlich, daß das Vertikal-Seismometer den ersten Vorläufer gewöhnlich einige Minuten früher angäbe, als die Horizontal-Seismometer. Das 17000 kg Pendel gibt die schwächsten wie die stärksten ersten Vorläufer selten später und dann nur einige Sekunden später als das Vertikal-Seismometer an. Die mittleren Werte für die Konstanten der drei Instrumente sind von Herrn Prof. Wiechert in einem Beiblatt zum wöchentlichen Erdbebenbericht, „Übersicht über die registrierenden Seismometer der Station,“ zusammengestellt. Diese Übersicht ist als Einleitung dem nachfolgenden Erdbebenkatalog für 1905 vorangestellt.

Zweitens unterscheidet sich der vorstehende Bericht von dem früheren dadurch, daß den Amplituden der Bodenbewegung noch die maximalen Beschleunigungen der Bodenbewegung hinzugefügt werden. Denn erst diese geben ein richtiges Bild von der Intensität der Störung. Da rechnerisch vorzugsweise die Sinusschwingungen zugänglich sind und sich diese meist in allen Phasen der Bodenbewegung vorfinden, sollen hauptsächlich diese berücksichtigt werden. Die genaue Berechnung stoßartiger Bewegungen, wie sie am Anfang der einzelnen Phasen vorkommen und die oft das Kriterium dafür bilden, daß eine neue Phase eingeleitet wird, verlangt eine lange und schwierige Arbeit, wie man sie nur in besonderen Fällen aufwenden kann. Immerhin ist es aber leicht möglich, für solche unperiodische Störungen am Anfang der Phasen einen unteren Grenzwert zu finden. Wenn vor dem Stoße der Indicator ruhig oder nur unbedeutend bewegt war, so ist der absolute Wert der Verrückung der Erdoberfläche mindestens gleich $\frac{a}{V}$, wo a der maximale Ausschlag und V die wirkliche Indicatorvergrößerung ist²⁾. In diesem Sinne sind auch die in dem nachstehenden Bericht angegebenen Amplituden, sofern sie sich auf Stöße (i) beziehen, zu verstehen.

Die maximale Beschleunigung der Bodenschwingung bei sinusartigen Bewegungen ergibt sich folgendermaßen. Bedeutet T die

1) Mitt. der Erdbebenkom. d. Ak. d. Wiss. Wien XXIX 1905.

2) Ich folge in diesen Ausführungen und Bezeichnungen der Theorie der automat. Seismographen von Wiechert. Abh. d. Kgl. Ges. d. W. z. Gött. 1903. Math.-Phys. Klasse. Neue Folge Bd. II, Nr. 2. Berlin, Weidmann'sche Buchhandlung.

Periode der Bodenbewegung, $\bar{\xi}$ den maximalen Ausschlag, δ eine die Phase bestimmende Konstante, ξ den Ausschlag zur Zeit t , so ist

$$\xi = \bar{\xi} \sin 2\pi \frac{t + \delta}{T}$$

und

$$-\frac{d^2\xi}{dt^2} = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \bar{\xi} \sin 2\pi \frac{t + \delta}{T};$$

die maximale Beschleunigung ist dann

$$\pm \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \bar{\xi}.$$

Sie tritt im Umkehrpunkt ein. Als Einheit für die Beschleunigung ist in unseren Tabellen das Milligall angenommen; Gall ist die Centim-Sec. Einheit der Beschleunigung. Da die Amplitude $A = 2\bar{\xi}$ in μ ($= \frac{1\text{mm}}{1000}$) angegeben wird, so wird die Maximale Beschleunigung

$$\Delta G = \pm \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \frac{A}{2.10} \text{ Milligall,}$$

oder angenähert $= \pm \frac{2A}{T^2} \text{ Milligall.}$

Auf dem Wege einer ganzen Schwingung wechselt die Beschleunigung beim Durchgang durch die Ruhelage das Vorzeichen und erreicht in den beiden Umkehrpunkten, die mit entgegengesetzten Vorzeichen behafteten Maximal-Werte.

Unsere Angabe über die Größe der Amplituden A_1 und A_2 beziehen sich auf die ganzen Amplituden von Umkehrpunkt zu Umkehrpunkt. Eigentlich entsprächen diesen Amplituden zwei absolut und relativ verschiedene Werte von ΔG , da in den Erdbebenwellen gedämpfte Schwingungen vorliegen. Wir geben hier aber bloß den Mittelwert der beiden absoluten Beträge von ΔG für eine ganze Schwingung.

Nach den Werten von ΔG läßt sich die zerstörende Kraft eines Bebens beurteilen. Die kurzperiodigen Bewegungen sind die verderblichen. — Die Energieverteilung innerhalb eines Diagramms läßt sich aus den Werten für ΔG jedoch auch noch nicht erkennen.

Ein Maß hierfür ist das Quadrat der maximalen Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit wird gegeben durch

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2\pi}{T} \bar{\xi} \cos 2\pi \frac{t + \delta}{T};$$

ihr Maximalwert ist

$$= \frac{2\pi}{T} \bar{\xi}$$

und tritt beim Durchgang durch die Ruhelage ein. Sein Betrag im *CGS*-System ist

$$= \frac{\pi}{T} \cdot A \cdot 10^{-4};$$

das Quadrat der maximalen Geschwindigkeit im *CGS*-System

$$\frac{A^2}{T^2} \cdot 10^{-7}$$

erhält man auch aus dem im Milligal gemessenen Betrag der Maximalbeschleunigung $\mathcal{A}G$ durch Multiplication mit

$$\frac{A}{2} \cdot 10^{-7}.$$

Die Amplituden der Bodenbewegungen sind aus den Amplituden der Diagramme und aus der scheinbaren Indicator-Vergrößerung \mathfrak{B} berechnet worden, wobei die Abhängigkeit der scheinbaren Indicatorvergrößerung \mathfrak{B} periodischer Störungen von der Periode der Störung und von der Dämpfung berücksichtigt ist.

V = wirkliche Indicatorvergrößerung.

t = Periode der Bodenbewegung.

T_0 = reducierte Eigenperiode.

τ = Relaxationszeit.

$\varepsilon:1$ = Dämpfungsverhältnis.

$$\mathfrak{B} = \frac{V}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{t}{T_0}\right)^2\right)^2 + 4\left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2\left(\frac{t}{T_0}\right)^2}},$$

wobei

$$\left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2 = \frac{0.733^2 (\log \varepsilon)^2}{1 + 0.733^2 (\log \varepsilon)^2},$$

wie sich aus leichter Umformung der bei „E. Wiechert, Theorie der automat. Seismographen“, angegebenen Gleichungen ergibt.

Ich möchte hierzu noch bemerken, daß Angaben nur über die Größe der Amplituden im Diagramm, auf die man sich vielfach beschränkt, zum Vergleich unbrauchbar sind. Auch die alleinige Angabe über die Vergrößerung V genügt nicht um die Bodenbewegung zu berechnen, da es dann immer noch unmöglich ist, die Abhängigkeit der Vergrößerung von der Dämpfung des Pendels und von der Periode der Bodenbewegung zu berücksichtigen. Nicht unterlassen darf man ferner eine Angabe über

Reibung zu machen, denn beim Vergleich von Amplituden, besonders bei kleinen, wird man sich immer fragen müssen, ob die Amplituden bei beiden Instrumenten durch Reibung im gleichen Maße geändert wurden. Dies gilt besonders für schwache Nahbeben. Es ist also notwendig, falls man nicht vorzieht die Bodenbewegung anzugeben, den Angaben über die im Diagramm gemessene Amplituden und die Perioden der Störung noch solche über Eigenperiode des Pendels, Indicatorvergrößerung, Dämpfung und Reibung hinzuzufügen.

Die Reibung läßt sich mittels eines neuerdings von Marwin angewandten Kunstgriffes erheblich verringern, indem man eine kleine Schüttelvorrichtung anbringt, die der Schreibnadel fortwährend kleine Schwingungen von sehr kurzer Periode (etwa $\frac{1}{10}^{\circ}$) und geringer Amplitude (etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}^{\text{mm}}$) erteilt. Hierdurch wird der im Ruhezustande vorhandene Reibungswiderstand herabgemindert; was nun andererseits die Anwendung einer stärkeren Vergrößerung erlaubt; da diese ja bei mechanisch registrierenden Seismographen zum Teil durch den vorhandenen Reibungswiderstand ihre praktische Begrenzung fand.

Ich möchte hier einige Beobachtungen folgen lassen, die ich bei der Bearbeitung des Berichtes gemacht habe.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption.

Bereits im vorigen Jahre¹⁾ stellte ich eine Reihe von Erdbeben zusammen, bei denen sich Wellen, die durch den Gegenpunkt gegangen sind, vorfinden; ich habe aus ihnen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Absorption zu bestimmen versucht. Die Messung der Absorption an Wellen, die den Gegenpunkt passiert haben und zum zweiten Male dieselbe Station treffen, hat den großen Vorteil, eine mittlere Absorption und nicht eine lokale zu liefern, weil sie über einen großen Raum integriert; ferner ist die Art der Bestimmung besonders zuverlässig, weil die Wellen beidemale denselben Apparat in derselben Aufstellung treffen. Beim Vergleich der Amplituden für nahe bei einander liegende Stationen bekommt man wohl nur eine lokale Variation. Erst bei großen Entfernungen, wie z. B. Göttingen und Samoa, wird man einen Mittelwert erhalten.

1) Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption von Erdbebenwellen, die durch den Gegenpunkt des Herdes gegangen sind. Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math.-physik. Klasse 1906 Heft 1.

In dem Folgenden (S. 366) habe ich nun eine Tabelle aufgestellt für jene Beben, bei denen sich Wellen vorfinden, die, wie es scheint, die Erde umkreißt haben, darunter auch eins (Calabrische Beben), für welches die Registrierungen zweier weit von einander entfernter Stationen der Rechnung zugrunde gelegt werden konnten. Zunächst habe ich die Herddistanz H angegeben. Diese wurde aus den Vorläufern berechnet, falls nicht der Herd durch Nachrichten (wie bei 4, 8, 9) bekannt war. Nicht immer lassen die Vorläufer eine Herddistanzbestimmung zu. Bei Beben über 10000 km Herddistanz ist es meist nur ungenau möglich die Herddistanz anzugeben. Hierzu gehören besonders eine Reihe von Beben, deren Herd etwa 1—3000 km von Samoa entfernt liegt. Es sind wahrscheinlich submarine Beben, deren Herd man nur rechnerisch feststellen könnte.

Die europäischen Stationen können im vorliegenden Falle nur als eine einzige gelten. Hinzu kommt Samoa, eine dritte geeignete Station fehlt zur Zeit noch. Erst wenn diese vorhanden sein wird, ist eine vollständige Ausnutzung des schönen Beobachtungsmaterials möglich. So war bisher noch nicht zu ermitteln, von welcher Richtung kommend die Wellen in Samoa eintreffen. Die Herddistanz läßt sich für Deutschland nicht angeben.

Ich habe diese Beben, die in Bezug auf die Absorption ihrer Energie besonders interessant sind, weil sie aus der Nähe des Gegenpunktes (vielleicht aus der Gegend von Neuseeland) kommen, leider nicht verwerten können.

In der nächsten Collonne der Tabelle habe ich die Zeit zwischen dem ersten Auftreten der Wellen (L) und ihrer ersten Wiederkehr L_2 nämlich $T_1 - T_2$ angegeben. Unter L und L_2 sind hier für gewöhnlich Wellen von 18—20^e Periode gemeint, denn bei ihnen liegt meistens das Maximum der Bodenbewegung. In zwei Fällen lassen sich aber auch Wellen von etwa 70^e Periode zuerst beim Beginne von L und dann bei der Wiederkehr des Bebens nachweisen. Meist fehlen diese Wellen bei dem wiederkehrenden Beben, wohl hauptsächlich deswegen, weil ihre Vergrößerung bei unseren Pendeln zu gering ist. —

Ferner sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten $v \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ angegeben. Sie sind berechnet nach der Formel

$$v = \frac{2r\pi - 2H}{T_1 - T_2} \frac{\text{km}}{\text{sec}},$$

wo r den Erdradius bedeutet.

Sodann folgen die Amplituden A_1 von L und A_2 von L_2 ,

Aus ihnen ist die Absorption a pro km berechnet. Setzt man die Energie von L und L_2 den Quadraten der Amplituden proportional und schreibt die Verminderung der Energie nur der Absorption zu, was in erster Annäherung zulässig ist, da ja eine Abnahme infolge der ringförmigen Ausbreitung der Energie auf der Erdoberfläche bei der Rückkehr des Wellenzuges zum selben Ort, der als Kugel gedachten Erde nicht stattfindet, so gilt

$$\frac{A_2^2}{A_1^2} = e^{-ad},$$

$$\frac{A_2}{A_1} = e^{-\frac{a}{2}d}$$

wo d den Weg der Wellen in km und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, da

$$d = v(T_1 - T_2),$$

so

$$av = \frac{2,3}{T_1 - T_2} \log \left(\frac{A_1}{A_2} \right), \quad (\log = \text{Brigg. Log})$$

woraus durch Division mit v sich a ergibt. Für v ist der Mittelwert $3,3 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ genommen, da es sich hier nur um die Hauptwellen handelt. a ist die Absorption der Energie pro km.

Hier sind die Vorgänge bei Ausbreitung der Wellen in einer Ebene auf eine Kugel übertragen. Dies wird nur in erster Annäherung zulässig sein. Wenn ein transversaler Wellenzug gegen eine Oberfläche stößt, so wird ein Teil der Energie sich stets in longitudinale Wellen umsetzen, wird also für den transversalen mit besonderer Geschwindigkeit dahin eilenden Zug verloren sein. Dasselbe gilt umgekehrt für einen longitudinalen Wellenzug. Bei der Ausbreitung auf einer Kugelfläche wird dies dauernd eintreten und schon hierdurch ein Teil der Energie für den betrachteten Wellenzug verloren gehn. Auch der Umstand ist nicht in Rechnung gezogen, daß die Wellen auf ihrem Wege irgend welche besonders orientierte Massen von besonderen Dimensionen zu Eigenschwingungen anregen können und dadurch an Energie verlieren. Die Zerstreuung der Energie der Oberflächenwellen durch Strahlung, — dadurch, daß sie in angrenzenden Medium Störungen erzeugen — erreicht, was die über der Erde liegenden Schichten, Luft und Wasser angeht, wohl nur bei Seebeben oder Beben an der Küste, bei Flutwellen, erhebliche Beträge. Wie im Erdinnern die Schichtungen verschiedener Dichte und Elasticität verteilt sind, und wie tief die Bewegungen der Oberflächenwellen hinabreichen, und was

im besondern an Energie den Wellen der oberen Schicht dadurch verloren geht, daß sie die darunter liegende Schicht in Mitleiden-schaft ziehen, darüber ist einstweilen noch nichts sicheres auszu-machen. Wir müssen also in den folgenden Berechnungen unter Absorption nicht nur die Dämpfung durch Reibung im eigenen Medium verstehen, sondern die Summe aller Energieverluste da-runter zusammenfassen.

Sodann ist hierzu noch zu bemerken, daß nur die horizontalen Komponenten der Bewegung verglichen werden konnten; einmal weil die rückkehrenden Wellen vom Vertikalseismometer, wegen der geringen Vergrößerung dieses Instrumentes für lange Perioden, nicht aufgezeichnet wurden; und andererseits, weil in Samoa zur Zeit ein Vertikalseismometer leider noch fehlt. Die bisherigen Erfahrungen lehren jedoch, daß im allgemeinen das Diagramm der Vertikalkomponente in gleicher Weise abklingt wie das der hori-zontalen, und daß die Bewegung in beiden Komponenten durchweg von gleicher Größenordnung ist, die vom Erdbodenteilchen durch-laufene Ellipse angenähert ein Kreis ist. Der Fehler, der dadurch begangen wird, daß bloß die Bewegung einer Komponente be-trachtet wird, ist daher wahrscheinlich für die hier in Betracht kommende Genauigkeit nicht groß.

Die Beben 7, 9, 11, 12 sind bereits in der citierten Mitteilung von mir bearbeitet worden und werden nur der Vollständigkeit halber mitgeteilt. Für No. 9 (Calabrisches Beben 8. IX 1905) habe ich folgende Berechnung angestellt. Den schon in der ersten Arbeit aus L und L_2 und der Herddistanz berechneten Wert von $v = 3,4 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$, so wie den aus A_1 und A_2 berechneten Wert für a verglich ich mit Werten für v und a , die ich aus den Daten der Fernbebenberichte vom Samoaobservatorium der kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, die inzwischen von Linke veröffentlicht worden sind, berechnete. Da Calabrien, Göttingen und Samoa fast genau auf einem größten Kreis liegen, so gilt für diese Entfernungen fol-gendes. Die Bebenwellen kommen von Süden zur hiesigen Station, gehen über den Nordpol nach Samoa, von dort zum Gegenpunkt von Calabrien, wo sich die sich ringförmig ausbreitende Energie wieder sammelt um dann wieder zum Bebenherd zurückzuströmen. Die Entfernung Göttingen—Samoa berechnet sich zu rund 16000 km, der Weg Samoa—Gegenpunkt von Calabrien—Samoa—Göttingen zu 20800 km (Göttingen—Calabrien 1600 km). Die Eintrittszeiten sind für Wellen von 15—20°, die das Maximum der Bewegung enthalten:

Zum I ten Mal in Göttingen 1^h 50,7^m

" " " " Samoa 3 9,9

" II ten " " Göttingen 4 49.

Linke (Samoa) giebt für L als Eintrittszeit 2^h 56^m an; um diese Wellen, deren Periode 52—36^s beträgt handelt es sich hier nicht, sondern um Wellen von etwa 20^s, die sowohl in Göttingen, wie in Samoa das Maximum der Bewegung tragen. Diese treffen in Samoa um 3^h 9,9^m ein. Für den ersten Weg (16000 km) brauchen die Wellen 79,2^m; was einer Geschwindigkeit von $3,4 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ (genau $3,37 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$) entspricht; für den zweiten Weg (20800 km) brauchen sie 99,1^m, wozu eine Geschwindigkeit von $3,50 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ gehört; im Mittel also 3,4, was mit dem in der vorigen Arbeit aus L und L_2 berechneten Wert von 3,4 zusammen stimmt.

Bei der Berechnung der Absorption dieser Wellen auf dem Wege Göttingen Samoa kann man die Aenderung der Amplitude nicht ausschließlich der Absorption zu schreiben, sondern es muß auf die Ausbreitung der Energie mit zunehmender Herddistanz Rücksicht genommen werden. Da die Ausbreitung der Energie auf einer Kugeloberfläche vor sich geht, so wird, falls man sich durch Herd und Gegenpunkt die Polaxe der Kugel denkt, im I Quadranten vom Pol zum Aequator die Energiedichte abnehmen, im II. Quadranten vom Aequator zum Gegenpol ein Anschwellen der Energie eintreten. Im Gegenpol würde, wenn keine Absorption vorhanden wäre, derselbe Energiebetrag vorhanden sein, wie im Pol. Auf jedem Breitengrad ist die durch ein zur Fortpflanzungsrichtung senkrechtes Flächenelement hindurchtretende Energie dem Kreisumfang umgekehrt proportional. Für die Energie der Bewegung an zwei Orten ungleichen Polabstandes gilt also

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{2\rho_2\pi}{2\rho_1\pi} = \frac{\cos \varphi_2}{\cos \varphi_1}$$

wo ρ_1 und ρ_2 die Radien der Breitenkreise der Orte und φ_1 und φ_2 die geographischen Breiten der Orte bezogen auf den Herd als Pol der Kugel bedeuten. Die Intensität in Samoa wäre also, — wenn keine Absorption vorhanden wäre

$$J_2 = J_1 \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2}$$

wenn der Index 2 für Samoa und 1 für Göttingen gilt.

Die Amplitude für Samoa

$$A_2 = A_1 \sqrt{\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2}}$$

Wenn ich die auf diese Weise für einen absorptionslosen Fortgang der Wellen für Samoa berechnete Amplitude mit der wirklich dort gemessenen vergleiche, erhalte ich die Absorption a .

Die Daten sind folgende:

$$\varphi_1 = 75^\circ; \varphi_2 = 68^\circ;$$

$$A_1 = 1000'' \text{ in Göttingen gemessen,}$$

$$A_2 = A_1 \sqrt{\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2}} = 831'',$$

$$A_2 = 43'' \text{ in Samoa gemessen,}$$

$$a = \frac{1}{v} \cdot \frac{2,3}{T_1 - T_2} \log \left(\frac{831}{43} \right)^2.$$

Für a ergibt sich so 0,00037. Der in der citierten Arbeit aus den beiden Amplituden in Göttingen beim erstmaligen Eintreffen und bei der Rückkehr des Bebens berechnete Wert ergab $a = 0,00034$. Beide Berechnungen sind völlig unabhängig von einander. Man kann die gute Uebereinstimmung daher wohl als ein Argument für die Richtigkeit der angestellten Betrachtung über Ausbreitung und Wiederkehr der Wellen ansehen.

Nr.	Datum	Periode T	Herddistanz	$T_1 - T_2$	A_1	A_2	v	a	Bemerkungen
				m					
1	14. II 05	20	8700	103	500	10	3,6	0,00038	
2	22. III	20	8700	101	170	20	3,7	0,00021	
3	22. I	70	?	66	500	140	—	—	
		20		78	140	10	—	—	
4	4. IV.	25	6200	120	700	170	3,8	—	
		20		133			3,4	—	
5	6. VII	25	9500	102	600	12	3,4	0,00039	
6	9. VII	30	6700	131	5000	30	3,4	0,00039	
7	11. VII	16—18	5750	161	250	5	3,0	0,00026	
8	23. VII	70	6700	110			4,0		
9	8. IX	15—20	1600	178,3	1000	3	3,4	0,00034	Göttingen—Gegenpunkt — Göttingen
	8. IX	15—20		79,2	1000	43	3,37	0,00037	
10	15. IX	20	9000	110	—	—	3,3	—	Göttingen—Samoa
11 ?	4. XII	12—18	3500	117	150	7	4,6	0,00028	
12	10. XII	20	8500—10000	110	75	13	3—3,4	0,00018	

Der hier berechnete Wert von a gilt für lange Wellen von etwa 20^s Periode. Für die kurzen Wellen kann a wegen der grösseren Deformationsgeschwindigkeit ganz erheblich grösser sein.

Die Lücken in den Spalten für v und a sind dadurch entstanden, daß sich entweder die Herddistanz nicht angeben oder die Amplitude z. B. wegen starker Ueberlagerung nicht genau genug messen ließ.

Zur Tabelle ist noch hinzuzufügen, daß sich bei einigen Beben (No. 3, 4, 8) nachweisen ließ, daß die Wellen größerer Periode eine größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. Bei No. 3 kann man die Werte wegen der Unkenntnis der Herddistanz zwar nicht angeben, aber es läßt sich aus den Laufzeiten, die für Wellen von 70^s Periode 66^m, für Wellen von 20^s 78^m beträgt, doch schätzen, daß v für die ersteren etwa 25 % größer als für die letzteren ist. Bei No. 8 finden sich wieder Wellen von 70^s Periode (vergl. Fig. 7a, 7b, 7c), denen der große Wert von $v = 4,0 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ entspricht. Als Mittelwert für v bei einer Periode von ungefähr 20^s ergibt sich, wenn man den zweifelhaften Wert von No. 11 ausschließt zu $3,4 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$. Der Mittelwert von a ist 0,00031.

In der der Berechnung zu Grunde gelegten Anschauung heißt dies: Quellen im Epizentrum die Oberflächenwellen mit einer Energie die proportional ist A_1^2 , so sammeln sie sich im Gegenpunkt mit einer Energie die $A_2^2 = A_1^2 \cdot e^{-20.000 \cdot 0,00031}$ proportional ist, also etwa den 490 ten Teil beträgt. Von hier aus strömt die Energie von neuem aus zum Epizentrum zurück, wo sich noch $\frac{1}{24 \cdot 500}$ der alten Energie wieder sammelt. Die Amplitude sinkt also bis zum Gegenpunkt auf $\frac{1}{22}$ und beträgt bei der Rückkehr des Bebens zum Epizentrum nur $\frac{1}{490}$ der ursprünglichen Größe.

Die Aenderung der Amplitude pro km wegen Absorption ist gegeben durch

$$A_r = A_1 \left(1 - \frac{a}{2}\right) = A_1 \left(1 - \frac{1}{7000}\right) = 0,99985 A_1.$$

Das in mancher Hinsicht interessante Calabrische Beben ermöglicht noch eine Bemerkung über die Geschwindigkeit der I. Vorstörung. Die große Geschwindigkeit, die sich für den ersten Vorläufer berechnet, wenn man die Herddistanz durch die Laufzeit dividiert, (etwa 14 km) beruht zum größeren Teil darauf, daß die Wellen in der Tiefe auf Schichten größerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit stoßen, denn ihr Weg durch das Erdinnere ist nur wenig kürzer als die Oberflächenentfernung. Das Verhältnis von Bogen b zur Sehne s

$$\frac{b}{s} = \frac{2r \pi \alpha}{360^\circ} \cdot \frac{\alpha}{2r \sin \frac{\alpha}{2}},$$

wo α der zum Bogen gehörige Centriwinkel ist, wird höchstens, für $\alpha = 180^\circ$, wenn das Beben aus dem Gegenpunkt kommt, gleich $\frac{\pi}{2}$. Mit Ausnahme des einzigen Falles des gradlinigen Durchganges

der Wellen durch den Erdmittelpunkt zum Gegenpunkt, ist der Stoßstrahl des ersten Vorläufers stets convex gegen den Erdmittelpunkt, das Verhältnis des Stoßstrahles zum zugehörigen Bogen also stets kleiner als $\frac{b}{s}$. Die Geschwindigkeit der Iten

Vorstörung in den oberen Schichten der Erde läßt sich nur schätzen, wenn man die Ankunftszeiten der Störung bei nah am Bebenherd gelegenen Stationen vergleicht und ihre Differenz durch ihre auf dem Bogen gemessene Entfernung dividiert. Die Länge des Bebenstrahls ist zwar nicht gleich dieser Distanz, doch wird sie nicht allzusehr davon abweichen. Ich wählte hierzu das Agramer Beben vom 2. Januar 06. Der Herd bei Agram ist etwa 100 km von Laibach und etwa 760 km von Göttingen entfernt. Wenn man annimmt, daß die Wellenfläche des ersten Einsatzes als sie Laibach berührte noch etwa 700 km in normaler Richtung von Göttingen entfernt war, was sich aus der Lage der 3 Orte angenähert ergibt, so findet man für eine Differenz der Eintrittszeiten in Göttingen und Laibach von 93^s eine Geschwindigkeit von $7,5 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$. Da hier $\frac{b}{s} = 1,0013$ und der Emersionswinkel gering ist, — die Amplituden in der Horizontalen und Vertikalen sind fast gleich —, der Strahl also nur wenig gekrümmt ist, so kann man ohne große Fehler zu machen, annehmen, daß der Weg der I Vorstörung bis hier gleich der auf dem Bogen gemessenen Epizentralentfernung ist. Freilich muß man dabei eine nicht allzu große Herdtiefe voraussetzen, sonst wird der berechnete Wert der Geschwindigkeit größer. Mit der so gewonnenen Geschwindigkeit berechne ich die Zeit, zu der das Calabrische Beben im Herd eintrat, wobei der Fehler, der dadurch entsteht, daß ich den Weg der I Vorstörung von Göttingen bis Calabrien auf dem Bogen messe, wiederum nicht allzu groß wird.

Danach findet die Störung in Calabrien um $1^h 42^m 49^s$ statt; in Samoa trifft der erste Vorläufer um $2^h 3^m 36^s$ ein. Der Quotient aus der auf dem Bogen gemessenen Herddistanz und der Laufzeit ergibt $14 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$. Das Verhältnis von Bogen zur Sehne $\frac{b}{s}$ ist hier

1,32, sodaß der Quotient aus Sehne und Laufzeit $10,7 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ wird.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf dem Stoßstrahl gemessen

ist wegen der Convexität desselben jedenfalls noch ein wenig größer als $10,7 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$.

Die Differenz dieser „mittleren wirklichen“ Geschwindigkeit gegenüber der Geschwindigkeit der ersten Vorstörung in Oberflächenschichten $7,5 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ rührt daher, daß die Wellen in größeren Tiefen auf Schichten größerer Geschwindigkeit treffen. Hierzu mag noch bemerkt werden, daß man für die ersten Vorstörungen noch geringere Geschwindigkeiten als $7,5$ erhält, wenn man noch näher am Epicentrum liegende Stationen vergleicht. So erhielt Crendner für Voigtländische Beben (beobachtet in Leipzig und Göttingen) etwa $6 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$.

Phasen und Perioden im Diagramm. (Fig. 1—7a)

Ich möchte hier noch einige Bemerkungen über die sehr langen Wellen ($40—70^s$) beifügen. Diese Wellen treten deutlich und rein, — frei von Ueberlagerungen — nur im Beginn der Hauptphase sehr weit entfernter Beben auf, und sind dann meist Träger des Maximums der Bewegung, während die Wellen kürzerer Periode ($10—15$), die bei Nahbeben die Maximalbewegung besitzen, in der Hauptphase gänzlich fehlen. Man hat sich diese Eigentümlichkeit der Diagramme vielleicht so zu erklären.

Bei nahen Beben unterscheiden sich nur zwei Phasen. Gleich nach den kurzen stoßartigen Wellen ($1—6^s$) des ersten Vorbebens von kleiner Amplitude setzen die langen Wellen (etwa 10^s) gleich mit der Maximalbewegung ein. Ob diese letzten Wellen anderen von langer Periode $20—70^s$ überlagert sind oder nicht, ist aus Diagrammen schwer zu entscheiden und wird ganz unmöglich, wenn das Pendel gegen die Anschläge schlägt. Zweiter Vorläufer, lange Wellen und Maximalbewegung fallen zusammen.

Bei mittelweit entfernten Beben (etwa $2—5000 \text{ km}$) tritt der IIte Einsatz deutlich und von der Hauptbewegung gesondert hervor. Der zweiten Vorstörung überlagern sich aber noch die Wellen langer Periode ($30—70$), die mit ihrer größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit den Trägern des Maximum vorangeilt sind und sich also dem ihnen fremden Wellenzug des II. Vorläufers, der wahrscheinlich auf anderem Wege als die langen Oberflächenwellen kam, untermischen. Es ist sogar möglich daß sich diese Wellen schon der I. Vorstörung (wahrscheinlich Longitudinalwellen quer durch die Erde) überlagern, da die scheinbare Oberflächen-geschwindigkeit der I. Vorstörung bei geringer Entfernung des

Herdes wohl noch nicht sehr von der Geschwindigkeit der langen Wellen verschieden ist. Ein Beispiel hierfür ist das Calabrische Beben. Es finden sich dort Wellen von 30^s in der Horizontal Komponente der I. Vorstörung; im Diagramm der Vertikalkomponente dagegen fehlen sie.

Die Hauptphase mittelweit-entfernter Beben beginnt mit Wellen, deren Periode schnell von etwa 30^s auf 20^s sinken und zeigt bald nach Beginn das Maximum bei etwa $15-20^s$. Bei den Beben dieser Gruppe beobachtet man, wie sich je größer die Herddissanz ist, das Maximum im Zug der Hauptphase mehr und mehr gegen Ende hin verlagert, weil immer mehr von den langperiodigen Wellen ($30-50^s$) vor dem Maximum, das noch bei niedrigerer Periode liegt, auftreten.

Bei sehr weit entfernten Beben (über 5000 km) treten nach *P* und *S* zunächst Wellen sehr langer Periode (etwa 50^s) auf, die allmählich abnehmen auf $30-25^s$, wo das Maximum der Amplitude liegt.

Bei Beben von der Nähe des Gegenpunktes dauern die Wellen von $70-30^s$ Periode recht lang, erst viel später kommen Wellen von $30-20^s$ die meist nur ein scheinbares, ein „Diagramm-Maximum“ zeigen, während das Maximum der Amplituden der Bodenbewegung bei den Wellen hoher Periode liegt. Aus den Beobachtungen ergibt sich also, daß das Maximum der Bodenbewegung allmählich, je größer die Herddistanz wird, desto mehr von Wellen kürzerer Periode auf solche längerer Periode übergeht. Man kann erwarten, daß die Absorption wegen der größeren Deformationsgeschwindigkeit bei Wellen kürzerer Periode größer ist (für gleiche Amplituden). Haben diese also in der Nähe des Herdes das Maximum der Bewegung so muß es in weiter Entfernung auf solche längerer Periode übergegangen sein.

Die Trennung der Oberflächenwellen verschiedener Periode rührt von der verschiedenen Geschwindigkeit her, die den einzelnen Perioden zukommen. Die Wellen längerer Periode eilen den kürzeren voraus.

Nach diesen Erörterungen will ich versuchen, die Verteilung der verschiedenen Perioden der Oberflächenwellen für die drei nach ihrer Herddistanz geordneten Klassen von Beben schematisch darzustellen.

Nahbeben. (bis 1000 km).

- I. Phase: *P*, zuweilen sind den kurzperiodigen longitudinalen Wellen schon langperiodige überlagert.
- II. Phase: *S*, *L*, *M* treten gleichzeitig auf und überlagern sich.

Entfernte Beben (1000—5000 km).

I. Phase: *P*.II. Phase: *S* und *L* gleichzeitig, die Wellen in *L* erreichen eine Periode von etwa 40^s.III. Phase: *M* etwa bei 15—20^s.

Sehr weit entfernte Beben (über 5000 km).

I. Phase: *P*.II. Phase: *S*.III. Phase: *L* Perioden von 40—70.IV. Phase: *M* 30^s.

Beben aus der Nähe des Gegenpunktes.

I. Phase: *P*.II. Phase: *S*.III. Phase: *M* bei 40—70^s Periode.IV. Phase: Wellen von etwa 30—20^s.

Ich habe in der nachfolgenden Tabelle eine Reihe von Erdbeben zusammengestellt, deren Herddistanz von zwei weit von einander entfernten Stationen, Göttingen und Samoa, möglichst verschieden ist, deren Herd also stets erheblich näher an der einen als an der anderen Station liegt. Außer den Herddistanzen gebe ich die Perioden der Hauptphase für beide Stationen an.

Datum	Charakter des Bebens in Göttingen	Perioden der Haupt- phase in Göttingen			Herddistanz von Göttingen	Perioden der Haupt- phase in Samoa			Herd- distanz von Samoa km
		größte Periode	kleinste Periode	Periode von <i>M</i>		größte Periode	kleinste Periode	Periode von <i>M</i>	
II 19.	I u	56	28	56		30	12	16 u. 13	2000
II 27.	I u	40	20	35		15	10	10	1000—1500
III 19.	II u	40	16	40		16	11	15	2000
IV 4.	III u		10	10	6000	44	27	27	13—14000
VI 9.	I u	45		45		16		16	1—2000
VI 12.	II u	50		50		10		10	2000
VI 30.	II u	40	30			20		20	
VII 17.	II u	40		40		14		14	2—3000
VII 23.	III u	40	6	40	6700	60	17	60	11000
VIII 8.	I u	45		45		20	10	12	1—2000
IX 8.	III r	20	9	9	1600	52	21	21	1600

Es geht aus der Tabelle hervor, daß die kürzeren Perioden aus den Hauptphasen verschwinden, wenn die Wellen große Herddistanz erreicht haben. Die langen Perioden dagegen sind in den Diagrammen der Nahbeben nicht zu finden. Letzteres hat seinen Grund zum Teil wohl darin, daß sie bei Nahbeben aus der starken Ueberlagerung kürzerer Perioden nur schwer herauszuschälen sind, zumal unsere Seismographen für die hohen Perioden nur sehr wenig empfindlich sind. Es wäre sehr wichtig mit einem Pendel hoher Eigenperiode (60^s) und starker Vergrößerung diese sehr langen Wellen genauer zu studieren. Das Verschwinden der kurzen Perioden tritt wohl deshalb ein, weil die Absorption für kurze Perioden so groß ist, daß auf dem langen Wege ihre ganze Energie verzehrt wird.

Ich möchte noch auf eine Beobachtung hinweisen, die vielleicht zur Erklärung des Entstehens der verschiedenen Perioden beiträgt. Bei sehr nahen Beben etwa 1000 km ist das Maximum der Bewegung an sehr kurze Perioden gebunden etwa $5-10^s$ erst später treten allmählich größere Perioden auf. Man kann sich hier den Vorgang vielleicht folgendermaßen vorstellen:

Beim Bruch oder bei der Verlagerung einer Scholle treten zunächst heftige Erderschütterungen auf, welche die der Bruchstelle nahen Teile der Scholle in kurzen Perioden erzittern lassen. Wegen ihrer großen Maximalen Beschleunigung kommt ihnen die zerstörende Kraft zu. Nach und nach erst gerät die ganze Scholle in Schwingungen, die immer tiefer greifen und schließlich die ganze Erdrinde in Vibration versetzen. Dies sind die Schwingungen längerer Periode¹⁾. Wenn man sich die ganze Erdrinde schwingend vorstellt, dann liegt natürlich nahe, die verschiedenen Perioden ($20-70^s$) als Oberton und Grundton aufzufassen.

Man sieht aus allem, welch ein kompliziertes Bild uns die starken näheren Erdbeben liefern; die vielfachen Ueberlagerungen lassen sich nur schwer und unsicher auseinanderschälen. Viel klarer zeigen sich die verschiedenen Wellen in starken sehr weit entfernten Beben. Es wird eine der nächsten Aufgaben sein, dies Auseinanderziehen des Bebenbildes, diese Trennung der einzelnen Wellenzüge, kurz die Entstehung des seismischen Spektrums zu ergründen. Dazu sind von allem mehrere weit non einander entfernte Stationen notwendig.

1) Wiechert (Göttinger Festschrift) schreibt den Schwingungen die die Erdrinde bis zur Magmaschicht in Bewegung setzen eine Periode von etwa 20^s zu.

Natur der Wellen.

Die Registrierungen, besonders der Vertikalkomponente, gestatten einige Bemerkungen über die Natur der Wellen.

Zunächst zeigt sich, was schon von Schlüter mit seinem als Vertikalseismometer eingerichteten Klinographen beobachtet wurde, daß mit wachsender Entfernung vom Bebenherd die Vertikalkomponente des I. Vorläufers der horizontalen gegenüber stark zunimmt, oder daß der Emersionswinkel wächst.

Außerdem aber zeigt sich, daß beim IIten Vorläufer umgekehrt mit wachsender Entfernung die horizontale Komponente der Vertikalen gegenüber zunimmt. Falls der IIte Vorläufer ein Wellenzug durch das Erdinnere ist, würde dies bedeuten, daß die Deformationen zunächst senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung erfolgen, sodaß bei einem Emersionswinkel von 90° die Vertikalkomponente 0 würde. Das Verhältnis von vertikaler zu horizontaler Komponente ist dann gleich dem cotangens des Emersionswinkels. Diese Funktion fällt mit wachsendem Winkel, also mit zunehmender Herddistanz. Ferner läßt sich erkennen, daß bei Beben, deren Richtung mit einer der Komponenten Richtungen zusammenfällt, der IIte Vorläufer nicht in dieser, sondern in der dazu senkrechten Richtung die größte Amplitude besitzt, und wenn ein scharfer Einsatz des IIten Vorläufers vorhanden ist, dieser wie auch das Maximum der Hauptphase dort früher auftritt: der Einsatz der II. Vorstörung um wenige Sekunden, die Hauptphase um etwa 1^m . Diese Bevorzugung der einen Richtung läßt wieder vermuten, daß wir es hier mit Wellen zu tun haben, deren Deformation senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung erfolgt. Es ist hier aber für Folgerungen Vorsicht geboten und mehr Material zu sammeln. — In dem nachfolgenden Bericht ist bei den einzelnen Beben, wo solche Erscheinung beobachtet wurde besonders darauf hingewiesen. Als Beispiel diene das Calabrische Beben, dessen Wellen fast genau von Süden kommen (vergl. Fig. Sa. Sb, 8c). P ist in der Vertikalen und in NS scharf; in NS größer als in EW . Die Deformation erfolgt also zunächst in Richtung der Fortpflanzung von P . S dagegen ist in der Vertikalen schwach und in NS schwächer als in EW . Auch in den Aufzeichnungen des Calabrischen Bebens durch das Wiechert'sche Pendel in Upsala ist P in NS stärker als in EW und S in EW stärker als in NS ¹⁾. Die

1) Herr Dr. Åkerblom war so liebenswürdig mir die Kurven zur Verfügung zu stellen.

Deformation bei *S* erfolgt also umgekehrt wie bei *P* senkrecht zur Richtung der Fortpflanzung. Das Maximum der langen Wellen tritt früher in *EW* als in *NS* ein, also auch hier scheint die Deformation zunächst senkrecht zur Fortpflanzung zu erfolgen, um dann in schneller Azimutänderung in jede andere Richtung überzugehen; auch in die verticale. Dort tritt das Maximum wohl immer später als in der horizontalen ein.

Bewegungen nicht seismischen Ursprungs.

Die mikroseismischen Bewegungen zeigen sich sowohl in der horizontalen wie in der vertikalen Komponente. Die Ansicht, daß es sich hier nur um Eigenschwingungen des Bodens in Folge von Luftdruckschwankungen handele, scheint nicht richtig zu sein, da alle möglichen Perioden von 1–10^s vorkommen. Besonders kurze Perioden waren an folgenden Tagen merklich:

Jan. 19. 1906 1^s, 2^s, 3^s.

März 9. 1906 2^s, 3^s.

„ 16. 1906 3^s.

Ein Zusammenhang zwischen mikroseismischer Bewegung und dem Seegang an den Küsten, wie ihn Wiechert schon öfters betont hat, ist dagegen wohl sicher vorhanden; und zwar scheint es, daß die in Göttingen beobachteten starken langperiodigen Bodenbewegungen von großer Regelmäßigkeit den Sturmwellen des Oceans an der steilen felsigen Norwegischen Küste entsprechen. Ein Beispiel hierfür gibt der 16. Sept. 1905, wo innerhalb einer wochenlangen Ruhe, in der die mikroseismische Bewegung nicht über 1^u steigt, für etwa 12 Stunden starke Bewegung ($T = 7-8^s$; $A = 5''$) einsetzt. Zur gleichen Zeit brandet von Westen der Ocean in Sturmwoogen senkrecht gegen die Norwegischen Felsen.

Ferner ist das starke Maximum der mikroseismischen Bewegung am 12. Dez. 1905 gleichzeitig mit einem Maximum des Seeganges VIII an der norwegischen Küste. Eine genauere Untersuchung hierüber ist jedoch noch notwendig.

Auch schnell vorüberziehende meteorologische Erscheinungen lassen sich im Seismogramm des stark vergrößernden 17000 kg-Pendels erkennen. Fig. 9 zeigt das Bild einer in wenigen Minuten vorüberziehenden Boe.

Die 2000fache Vergrößerung des 17000 kg-Pendels genügt, um die Bewegungen der im hiesigen Elektrizitätswerk, 2,5 km entfernt, aufgestellten Gasmotoren aufzuzeichnen. Die Schwingungszahl

der kleinen Wellen entspricht der Tourenzahl der Motoren. Da verschiedene Motoren mit ungleicher Tourenzahl vorhanden sind, so treten, wenn mehrere laufen, Schwebungen auf. (Fig. 10).

Nicht alle Beben ließen sich mit derselben Genauigkeit ausmessen, weil oft Einzelheiten in der mikroseismischen Bewegung untergingen. Auf diese Unruhen sowie auf Störungen im Erdbebenhaus, die die Diagramme zum Teil unleserlich machten, ist nicht immer besonders hingewiesen. Fehlende Zahlen sind darauf zurückzuführen.

Zu den Figuren.

Die Beben diagramme Fig. 1—6b sind nach ihrer Herddistanz geordnet. Man erkennt an ihnen, daß die langperiodigen Wellen mit wachsender Herddistanz sich mehr und mehr zum Ende hin verschieben. Bei Fig. 1 und 2 sind sie noch der I. Vorstörung überlagert; bei Fig. 3, 4a und 4b treten sie während der II. Vorstörung auf, kurz nach *iS*; sie sind von immer stärker werdenden Schwingungen kürzerer Periode überlagert, die schnell zum Maximum der Bewegung anschwellen.

Fig. 5a die Vertikalkomponente des San Franciscoer Bebens zeigt die langen Wellen erst $\frac{1}{4}$ Stunde nach *iS*. Das Maximum der Bewegung liegt aber noch später bei Schwingungen kürzerer Periode.

Fig. 5b zeigt Wellen außerordentlich langer Periode ohne Ueberlagerung.

Fig. 6a und 6b zeigen ein und dasselbe Beben vom 1200 km und vom 100 km Pendel aufgezeichnet. Das Beben ist sehr weiten Ursprungs. Alle Phasen sind deutlich gesondert.

Fig. 7a zeigt trotz starker Ueberlagerung gut erkennbar während des II. Vorläufers Schwingungen von etwa 70^s Periode.

Fig. 7b und 7c zeigt gegen Ende desselben Bebens ein paar Schwingungen von gleicher (70^s) Periode, die dem Nachläufer überlagert sind. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Wiederkehr des Bebens.

Fig. 8a, 8b und 8c zeigen das Calabrische Beben mit den auf Seite 17 beschriebenen Eigentümlichkeiten.

Fig. 9 zeigt eine vorbeiziehende Boe, und Fig. 10 die Schwebungen in Folge der Bewegungen der Motoren des Elektrizitätswerkes.

Uebersicht über die registrierenden Seismometer der Station.

Von

E. Wiechert¹⁾.

Vorbemerkungen.

1. Erdbebenwellen. Bei den Erdbeben vollführt der Erdboden erfahrungsgemäß stets gleichzeitig Schwingungen sehr verschiedener Periode. Es scheint, als ob neben den kürzeren um so längere Perioden auftreten, je tiefere Schichten der Erdrinde bei den Dislokationen am Herde in Mitleidenschaft gezogen werden. Nennt man die Perioden bis 2 Sekunden kurz, solche über 2 und bis 20 Sekunden mittellang, solche über 20 Sekunden sehr lang, so kommen Wellen sehr langer Perioden nur von den Zentren gewaltiger Erderschütterungen weit außerhalb Europas zu uns²⁾. Mittellange Perioden finden wir schon bei den größeren Erdbeben Europas. Bei den ganz kleinen Erdbeben im Gebiete Deutschlands herrschen die kurzen Perioden vor. — Für die in einem und demselben Erdbeben auftretenden Schwingungen nimmt die Amplitude mit der Periode sehr schnell ab. Bei dem Indischen Erdbeben vom 4. April d. J. z. B. war die Amplitude der Schwingungen mit 10 Sekunden Periode etwa 1 cm, die Amplitude der Schwingungen mit $\frac{3}{2}$ Sekunden Periode aber nur $\frac{1}{200}$ mm. Auf diese Erfahrungen muß Rücksicht genommen werden, wenn die Auswahl der registrierenden Instrumente zweckmäßig erfolgen soll.

2. Empfindlichkeit der Seismometer. Bei einer Dämpfung, die genügend groß ist, um die Eigenschwingungen des Instrumentes unschädlich zu machen, sind für die Wirkungsweise

1) Wochenbericht No. 48—53.

2) Später haben die Instrumente gezeigt, daß auch bei starken Europäischen Beben Perioden von 30—45^s vorkommen. (8. Okt.; 8. Nov. 1905).

eines Seismometers, — wie ich das schon mehrfach näher ausgeführt habe, — 2 Konstanten maßgebend. Ein Horizontalseismograph — d. h., ein Seismometer, welches die Horizontalerschütterungen des Erdbodens aufzeichnet — verhält sich wie ein einfaches Pendel, dessen gewichtlos gedachte Pendelstange — eventuell weit über das Gewicht hinaus verlängert — die Schreibspitze trägt. Die Pendellänge L dieses äquivalenten einfachen Pendels, d. h. die Entfernung des Gewichts von der Axe, nenne ich „äquivalente Pendellänge“. Ihr entspricht die Eigenperiode des Instrumentes T . Nach den Pendelgesetzen ist nahezu $\frac{1}{4} T^2 = L$, wenn T nach Sekunden, L nach Metern gerechnet wird. Die Entfernung J der Schreibspitze von der Axe bei dem äquivalenten einfachen Pendel nenne ich „äquivalente Indikatorlänge“. Sie gibt die Neigungsempfindlichkeit an, und zwar ist $E = J/206000$ der Ausschlag für eine Bogensekunde. Die Vergrößerung V , mit welcher bei dem äquivalenten einfachen Pendel die Bewegungen des Pendelgewichtes aufgeschrieben werden, nenne ich „Indikatorvergrößerung“. Offenbar ist $J = V.L$. Wo ein Zweifel über die Bedeutung der Worte nicht gefürchtet zu werden braucht, ist es selbstverständlich nicht nötig, den Zusatz „äquivalent“ mit anzuführen. —

Als äquivalent mit einem Vertikalseismometer kann man ebenfalls ein einfaches Pendel der beschriebenen Art annehmen, nur muß man sich das Pendel durch Federkraft so horizontal gehalten denken, das die Schwingungsperiode mit der Pendellänge in derselben Beziehung steht, wie bei der vertikalen Aufhängung. T, L, J, V und auch E bekommen dann analoge Bedeutung, wie bei dem Horizontalseismographen; so können L, J, V nach wie vor: „äquivalente Pendellänge“, „äquivalente Indikatorlänge“, und „Indikatorvergrößerung“ genannt werden.

Von den 5 Größen T, L, V, J, E bestimmen T und L und ebenso J und E einander gegenseitig. Außerdem besteht die Beziehung $J = VL$, es genügt also in der Tat, wie anfänglich erwähnt, die Angabe von 2 Konstanten, um die Wirkungsweise des Instrumentes zu charakterisieren.

Die Theorie lehrt — immer unter Voraussetzung hinreichend starker Dämpfung, um störendes Hervortreten der Eigenschwingungen zu verhüten, — daß Erderschütterungen, deren Periode T unterhalb der Eigenperiode T des Instrumentes liegt oder diese nur ganz wenig überschreitet, nahezu mit der Indikatorvergrößerung V aufgezeichnet werden. Geht die Periode T der Erderschütterungen höher hinauf, so sinkt die Vergrößerung in den

Diagrammen und zwar sehr bald nahezu proportional mit $1/T^2$; zugleich wird sie auch proportional mit der Indikatorlänge J . Es ist also für die Empfindlichkeit des Instrumentes bis etwa herauf zur Eigenperiode T die Indikatorvergrößerung V , darüber hinaus die Indikatorlänge J entscheidend. Es tritt ferner hervor, daß die kleineren Perioden umsomehr gegenüber den größeren bevorzugt werden, je kleiner die Eigenperiode T , also die Pendellänge $L = J/V$ gewählt wird. —

Diese Umstände sind zu berücksichtigen, wenn man die seismischen Instrumente ihren Aufgaben anpassen will. Sollen Erschütterungen kurzer Periode mit starker Vergrößerung aufgezeichnet werden, ohne daß Erschütterungen langer Periode die Abbildung undeutlich machen, so muß man V groß, T und damit L und J klein machen. Sollen andererseits Erschütterungen langer Periode registriert werden, ohne daß gleichzeitige Erschütterungen kurzer Periode störend wirken, so muß man J und T , also auch L , groß und V klein machen. — Bei alledem ist noch zu beachten, daß auch die Geschwindigkeit des Registrierpapiere eine Rolle spielt: Sollen kurze Perioden aufgelöst erscheinen, so muß die Registriergeschwindigkeit groß gewählt werden. Will man aber lange Perioden beobachten, so tut man besser mit kleinen Geschwindigkeiten zu arbeiten, weil andernfalls bei der Streckung der Kurven geringere Ausweisungen der Aufmerksamkeit entgehen würden.

Instrumente der Göttinger Station.

4. Einleitung. Frühere Registrierungen hatten gezeigt, daß in Göttingen bei den Erdbeben noch Perioden unterhalb einer Sekunde und über einer Minute zur Geltung kommen. Um diesen weiten Bereich zu umspannen, schien es nötig, entsprechend der in den Vorbemerkungen unter (1) angegebenen Einteilung der Perioden in „kurze“, „mittellange“ und „sehr lange“, die für den dauernden Betrieb bestimmten Instrumente in drei Stufen zu gruppieren. Das so vorgesehene System von Instrumenten ist freilich heute noch nicht vollständig, aber doch konnte schon erreicht werden, daß alle drei Gruppen vertreten sind. So soll denn im Folgenden eine kurze Uebersicht der vorhandenen Instrumente gegeben werden. Die Lücken und die zum Teil recht unerfreulichen Improvisationen werden in dem Masse beseitigt werden, wie es die finanziellen Mittel gestatten.

Wichtig scheint es hier, einen Punkt noch besonders hervorzuheben. Die Gruppierung darf nicht etwa so verstanden werden,

als ob die einzelnen Instrumente für die Registrierung der zu den anderen Gruppen gehörigen Perioden überhaupt nicht in Betracht kämen. Davon ist nicht die Rede. Es kann vorkommen, daß bei sehr starken Erdbeben einzelne Instrumente eben infolge ihrer hohen Empfindlichkeit für die vorherrschenden Perioden unleserliche Aufzeichnungen geben oder ganz versagen. In solchen Fällen treten in sehr willkommener Weise die andern Instrumente ergänzend ein.

5. Uebersicht der Instrumente. Alle Instrumente besitzen eine sehr starke Luftdämpfung; das Dämpfungsverhältnis wird in der Regel in der Nähe von 6:1 gehalten. — Bei mechanischer Registrierung muß zur Ueberwindung der Reibung des Schreibstiftes und der Trägheit des Schreibmechanismus die „stationäre Maße“, d. h. die frei aufgehängte Maße, deren Bewegung von dem Schreibstift aufgeschrieben wird, sehr groß gewählt werden. Da ihr Betrag dann eine wesentliche Bedeutung gewinnt, wird er im Folgenden mit aufgeführt werden.

I. Instrumente für Registrierung von Erschütterungen kurzer Periode.

a) Horizontalseismograph, mechanisch registrierend. Stationäre Maße ca 17000 kg. $T = 1,4$ Sekunden ($L = 50$ cm); $V = 2000$, $J = 1100$ m ($E = 5\frac{1}{2}$ mm). Registriergeschwindigkeit 60 mm in 1 Minute. — Hauptinstrument für Registrierung der deutschen Erdbeben. Nur die Nord-Süd-Komponente wird aufgezeichnet, da die Schreibvorrichtung für die Ost-West-Komponente noch nicht gebaut ist.

b) Vertikalseismograph, photographisch registrierend. T, L, V, J, E nahe ebenso wie bei dem Instrument Ia. Das improvisierte Registrierwerk gibt eine Geschwindigkeit von 6 mm in 1 Minute.

II. Instrumente für Registrierung von Erschütterungen mittellanger Periode.

a) Horizontalseismograph, mechanisch registrierend. Stationäre Maße ca. 1200 kg. $T = \text{ca. } 14$ Sekunden ($L = \text{ca. } 50$ m); $V = 160$, J ca. 8000 m ($E = \text{ca. } 40$ mm). Registriergeschwindigkeit 10 mm in 1 Minute. Der Bearbeitung der Wochenberichte werden in der Regel die Aufzeichnungen dieses Instrumentes in erster Linie zu Grunde gelegt.

b) Vertikalseismograph, mechanisch registrierend. Stationäre Maße ca. 1300 kg. $T = \text{ca. } 7$ Sekunden ($L = \text{ca. } 12\frac{1}{2}$ m);

$V = 160$, $J = \text{ca. } 2000 \text{ m}$, ($E = 10 \text{ mm}$) Registriergeschwindigkeit 10 mm in 1 Minute . T , L , J , E sind vorläufig absichtlich kleiner gehalten, als es das Instrument verträgt und werden allmählich erhöht werden.

III. Instrumente für Registrierung von Erschütterungen sehr langer Periode.

a) Horizontalseismograph, mechanisch registrierend. Stationäre Maße $\text{ca. } 110 \text{ kg}$. $T = \text{ca. } 63 \text{ Sekunden}$ ($L = \text{ca. } 1000 \text{ m}$); $V = 10$, $J = \text{ca. } 10000 \text{ m}$ ($C = \text{ca. } 50 \text{ mm}$). Das improvisierte Registrierwerk gibt eine Geschwindigkeit von $\text{ca. } 6 \text{ mm}$ in 1 Minute . — Nur die Einrichtung für die Nord-Süd-Komponente ist vorhanden. — Da ein Bedeckungskasten noch fehlt, geben Luftströmungen beständig leichte Unregelmäßigkeiten.

b) Vertikalseismograph. Fehlt.

Die vorstehenden Angaben über die Empfindlichkeit sind nur als ziemlich grobe Annäherungen zu verstehen. Infolge von Temperatur-Schwankungen etc. ändern sich einige der Zahlen fortdauernd. Da Neueregulierungen immer eine Störung des Betriebes bedeuten, werden sie möglichst selten vorgenommen.

Ergänzende Bemerkungen.

Zu dem vorstehenden Bericht von Herrn Professor E. Wiechert über den Bestand an Instrumenten ist zu bemerken, daß das Vertikalseismometer für 2000-fache Vergrößerung nur wenig in Tätigkeit gewesen ist. —

Die folgende Zeichenerklärung ist den Wochenberichten unverändert entnommen. —

Bei der Neubearbeitung der Registrierungen habe ich infolge der Mitteilungen anderer Stationen hin und wieder noch nachträglich in den Kurven Erdbebenaufzeichnungen entdecken können, die sich bei der Herstellung der Wochenberichte der Aufmerksamkeit entzogen hatten. Auch waren einige kleine Irrtümer in den Zeitangaben zu verbessern.

Zeichenerklärung.

Charakter des Erdbebens.

I = merklich, II = auffallend, III = stark.

d = (terrae motus domesticus) = Ortsbeben (am Orte fühlbar).

v = (" " vicinus) = Nahbeben (unter 1000 km).

r = (" " remotus) = Fernbeben (1000—5000 km).

u = (" " ultimus) = sehr fernes Beben (über 5000 km).

Phasen.

P = (undae primae) = erste Vorläufer.

S = (" secundae) = zweite Vorläufer.

L = (" longae) = Hauptbeben („lange Wellen“).

M = (" maximae) = größte Bewegung im Hauptbeben.

C = (coda) = Nachläufer.

F = (finis) = Erlöschen der sichtbaren Bewegungen.

Art der Bewegung.

i = (impetus) = Einsatz.

e = (emersio) = Auftauchen.

T = Periode = doppelte Schwingungsdauer.

A = Amplitude der Erdbewegung, gerechnet von einer Seite zur andern.

Δg = größte Beschleunigung während einer Schwingung.

[g = Schwerkraft; $\Delta g/g$ gibt die größte scheinbare Neigung der Vertikalen während einer Schwingung an. Δg — nicht aber A — stellt ein Maß für die Intensität der Erderschütterung dar.]

$A_N, \Delta g_N$ = N.S.-Komponenten von A und Δg .

$A_E, \Delta g_E$ = E.W.- " " "

Zeit und Maß.

Zeit = mittlere Greenwicher, gezählt von Mitternacht zu Mitternacht.

μ = Mikron = $1/1000$ Milimeter.

Milligal = $1/1000$ Gal; Gal = Centimeter-Sekunden-Einheit der Beschleunigung. [Es ist $g = \text{ca. } 980$ Gal, also 1 Milligal = ca. 1-Milliontel der Schwerkraft. — Bei periodischen Schwin-

gungen ist $\Delta g = \text{ca. } \frac{2A}{T^2}$, wenn Δg nach Milligal, A nach Mikron, T nach Sekunden gerechnet wird.]

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						AE	AN			
						milligal				
1	Jan. 9	Iu	e M F	^b 6 ^m 29 ^s 36,2 50	16		30		0,2	
2	" 13	IIu	eS L M _N M _E M _{N₂} C F	13 51,2 14 22 30,3 32,8 34,3 15 40	20 35 20 20 20 18	15 30 80 70	10 60 20 85	0,07 0,15 0,4 0,35	0,05 0,3 0,1 0,4	
3	" 13	Iu	eL C F	19 14 19,5	35 20 16 55	11	18	0,05	0,08	
4	" 20	IIr	P S iL M M _{N₂} C F	2 36 6 39 3 40,9 41,7 42,2 3 25	1 3—4 5 12 10 12	1 4 7 175 90	1 6 7 125 140	2 0,9 0,6 3,5 1,8	2 1,3 0,6 2,5 2,8	19/20 nachts zerstörer des Bebens in Thessalien (Larissa 1700 km). S—P = 3 ^m (2000 km). L—P = 4,8 ^m (1600 km).
5	" 20	Iu	eM C F	18 36	40 18	10	50 10	0,06	0,06	
6	" 22	IIu	eP iS L _N M _N C eL ₂ F	3 1 16 8 2 28,8 33 45 4 35 5 3 5 40	4 12 i 7 7 (70) 70 20 18 70 20	20 15 75 15	5 7 15 10 500	2,5 0,2 3,3 0,6	0,6 0,09 0,6 0,4 0,2	Um 4 ^h 35 ^m kehrt da Beben wieder, und zwe zuerst sehr lange Well (70 ^s Periode), nachher 3 ^m Wellen von 20 ^s . Die Zeit vom ersten bis zur zweiten Eintreffen der Wellen ist für die Wellen von 70 ^s um etwa 10 ^m kürzer als bei den Wellen von 20 ^s , was eine ungefähr 25 % größere Geschwindigkeit für die längeren Wellen bedeutet. Eine direkte Be rechnung von v ist nicht möglich, da die Herddistanz nicht geschätzt werden kann ¹⁾ .

1) Für dieses Beben sind von Åkerblom die Göttinger und Upsalaer Diagramme verglichen und bei beiden die Rückkehr des Bebens gefunden worden. Siehe Nachr. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen Math.-phys. Klasse 1906 Heft 1. Dort findet sich auch ein Diagramm des Bebens.

r.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						A _E	A _N			
						milligal				
7	Jan. 27	Iu	eP (eS) M F	13 ^h 6,0 ^m 13 16,7 45 14 0	2 ^s 16	2 ^μ 5	^μ 8	1 0,04	 0,06	
8	" 29	Iu	eL M C F	12 47 52,7 13 5	25 12 8—9	40	25	0,6	0,4	
9	Febr. 1	Iu	e M F	22 47 50,3 23 0	12	15	8	0,2	0,1	
0	" 7	I(r)	e (M _r) F	22 49 54,7 23 0	(12) 12	10	3	0,14	0,04	
1	" 13	Iu	eP (L) (M _N) C eL F	5 45,2 6 28 6 37,8 7 32 7 40	(6) (30) 24 18 20	 50		 0,2		Herd etwa 2000 km von Samoa. L—P = 43 ^m (14300 km).
2	" 14	IIIu	P S i (L) M _N M _E C L _r F	8 58 26 9 8,3 13,9 23,2 35,4 38,0 11 18 13	15 1—2 5 i 12 (25) 28 50 20 20 16 20	 5 20 300 500	10 1—3 25 100 270 (300) 500 200 10	0,9 0,4 0,3 0,7 (0,2) 2,5 2,5 0,05	 0,3 0,3 0,3 0,2 2,5 1	Vorläufer auf EW schwächer und von kürzerer Periode als auf NS. Auf beiden Komponenten stark ausgeprägte Schwebungen. Maximum der Schwebung $\frac{1}{4}^m$ früher in EW als in NS. Herddistanz geschätzt auf 8700 km. 11 ^h 18 glatte Sinuswellen. (Wiederkehr des Bebens).

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
						milligal				
13	Febr. 17	IIu	eP i(S) L M ₁ M ₂ C F	^h 11 52,3 ^m 12 1,2 15,5 18,0 21,5 13 30	^s < 1 12 (40) 40 16 12	1 ^μ 12 (200) 160	1 ^μ 12 (350) 230	2 0,17 (0,25) 1,2	2 0,17 (0,4) 1,8	M ₂ Maximum der Schwebungen, deren Amplituden schnell abnehmen. Maximum der Schwebungen in EW um 10 ^s früher als in NS.
14	" 18	Iu	e F	15 20 45						
15	" 19	IIu	e ₁ e ₂ M F	5 5 13,5 45,5 7 10	28 56	40 200	40 200	0,9 0,9	0,9 0,1	Herd etwa 2000 km von Samoa.
16	" 25	I(r)	e M C F	2 14 19,3 30	(2) (10) 7	< 1 10	10	(0,5) (0,2)	(0,2)	
17	" 25	I(r)	L F	2 52 56	10			0,04		
18	" 26	I	L	3 ¹ / ₂ —4						Außerst schwache lang Wellen.
19	" 27	Iu	P (S) L (M) C F	17 44 45 18 7,7 30 48,5 19 30	20 (40) 35 18	20 50		0,1 0,08		Herd 1000—1500 km von Samoa.
20	März 4	Iu	e L (M ₁) (M _{E2}) C F	16 30 59 17 4 14,4 18	16 (45) 24 20 16	3 30 40	3 30 20	0,02 0,1 0,2	0,02 0,1 0,1	Außerordentlich glatte regelmäßige Wellen.
21	" 4		e M F	19 2 35 20 15	20					

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						A _E	A _N			
						milligal				
2	März 4	II u	eP S	^h 23 ^m 38,0 47,8	^s 12 18	^μ 3 2			0,04 0,01	Schreibarm der EW Komponente abgeschlagen. Dem vorhergehenden Beben sehr ähnlich.
3	" 5		LM (M) (M ₂) C F	0 10 21 33,5 2	70 20 18 17	(100) 40 50			0,04 0,2 0,3	Maxima der Schwebun- gen.
4	" 14	Ir	e	11 10	(8)					
5	" 15	Ir	e M _N F	18 22,3 24,5 34	(3—4) 12	3 10		0,7-0,4 0,14		
6	" 15	I(u)	e F	19 42 20	18	10 10		0,06 0,06		
7	" 17		e	2 10-15	2					Den mikroseismischen Wellen überlagert.
8	" 17	I	e F	13 14 30 16	2—3	1		0,5-0,2		
9	" 17	Iu	i(S) eM C F	22 19 22 28 23 0	30 14	10 20		0,02 0,04		Lange glatte Wellen.
0	" 18	Iu	e F	13 50 14 0	16	1 1		0,01 0,01		
1	" 19	II u	eP i L _N L _E (iM _N) (M _E) eL ₂ C F	0 16,3 20,5 1 7 1 3 1 9,0 25 1 44 3 0	3 8 10 40 16 17	2 1 3 10 80 200		0,4 0,2 0,1 0,2 0,6 0,25		Herd etwa 2000 km von Samoa. Der IIte Vorläufer hebt sich nicht hervor. L ist unsicher. Die Herddistanz kann nicht geschätzt wer- den. Um 1 ^h 44 lehr lange Wellen. (Wohl Wiederkehr des Bebens).

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						AE	AN			
milligal										
32	März 22	II u	P S i ₁ i ₂ LM M C eL ₂ F	^h 3 ^m 50 ^s 37 4 0,3 1,1 5,8 17,6 27 6 8 6 50	1—4 ^s 15 20 20 30 20 18 20	1 ^μ 1 ^μ 50 80 170 20	1 ^μ 6 50 50 80 170 20	¹ / ₈ —2 0,11 0,1	¹ / ₈ —2 0,05 0,25 0,25 0,2 0,8 0,1	Geschätzte Herddistanz 8700 km. i ₁ und i ₂ sind einander ähnlich. Stark ausgeprägte Schwabungen. Nachdem die Periode von C etwa auf 15 ^s gesunken und verhältnismäßig Ruhe eingetreten ist, treten um 6 ^h 8 ^m von neuem lange Wellen hervor (T = 20 ^s) (Wohl Wiederkehr des Bebens). Wellen gleicher Periode sind bei M 4 ^h 27 ^m .
33	" 22	I	L F	11 58 12 15	25					
34	April 3	I(u)	e F	8 16 30	13	3	3	0,03	0,03	Ein paar sehr schwache lange Wellen.
35	" 3	Ir	eM C F	16 9,2	16 10	25	15	0,2	0,1	
36	" 4	III u	P iS M _N M _E C F	0 58 55 1 6 8 19 22 5 40	1—4 20—25 i 15 10 15 10 10 17	50 40 140 400 700	5 200 60 600 700	0,2 1 8 14	2 1 12 14	Ein Einsatz S ist auf dem EW nicht zu erkennen (das Beben kommt von Westen). Die Schwingungen nehmen allmählich zu und erreichen das Maximum in NS etwa 3 ^m früher als in EW. Das Maximum hält sich etwa 8 ^m in dieser Stärke nimmt dann langsam ab, mit wenig zunehmender Periode (16 ^s Wellen von hoher Periode (40—60 ^s) sind vor Beginn des Maximums (während S) vorhanden, jedoch nur schwer aus den starken Ueberlagerungen herauszuschälen. Perioden von 15—20 ^s lassen sich auf dem Seismogramm des 17000 kg Pendels während S und trotz starker Ueberlagerung erkennen. Geschätzte Herd-

Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)		Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
			h	m s		AE	AN			
						μ	μ			
April 4	I(r)	e	10	30						distanz 6200. In Ostindien verwüstendes Beben um 6h 10m Ortszeit = 1h 14m Greenwich. Zeit. Um 3h 20m treten im Zug der Nachläufer (C) deren Periode im Mittel bis auf 17s gesunken war, lange Wellen, auf deren Periode wieder langsam von 25s auf 20s sinkt (3h 32m). In Schwebungen auf- und ab- schwellend erreichen sie um 3h 45m eine Amplitude AE = 10,5mm im Diagramm während vorher die Ampli- tude der Nachläufer nicht über 3mm im Diagramm stieg (Wiederkehr des Be- bens).
		L		31	28					
		M		32,1	16	50	35	0,4	0,3	
		C			8					
		F		50						
" 4	Ir	e	11	6,7	1	1	1	2	2	
		M		7,15	16	15	10	0,1	0,08	
		C			8					
		F		20						
" 10	I(u)	e(M)	12	48	20	20	5	0,1	0,02	
		C			(12)					
		F	13	15						
" 14	I(u)	e	1	6,5	20	10	5	0,05	0,02	
		C			(10)					
		F		17						
" 15	Ir	e	4	42,0	1	< 1		2		
					8	5	5	0,16	0,2	
		M _E		42,4	17	40	15	0,3	0,1	
		M _N		43,7	10	20	12	0,4	0,2	
		C			(9)					
		F		50						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten	Perioden	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen	
				(Greenwich)	T	A _E	A _N	milligal			
42	April 19	Iu	P	12 ^h 51 ^m 55 ^s	{	1 ^s 1 1/2	1 ^μ 1/3	1 ^μ 1/3	1/3 2/3	Herd 1—2000 km vom Samoa. Mehrfaches An- und Abswellen der Bewegung. Glatte Sinuswellen.	
			i	13 5							
			(M _E)	13 47		25	20	10	0,06		0,03
			(M _N)	50		25	15	20	0,05		0,06
			C			18					
			F	15 0							
43	" 23		i		0,3; 1		0,05—			April 23 1 ^h 40 ^m heftiger aber unschädlicher Erdstoß in England (Registriert vom 17000 kg Pendel, das noch keine Zeitmarkierung hatte.	
			M	47-70	1		0,1				
			F	130			0,3		0,6		
				n. Beginn							
44	" 24	Iu	e	8 57	25	5	10	0,02	0,03		
			M	59	20	25	15	0,12	0,07		
			C		14						
			F	9 20							
45	" 25	Iu	P	9 43,3	2	1	1	0,5	0,5	Im Verhältnis zu den Vorläufern ist die Hauptbewegung auffallend gering. Herd 1—2000 km vom Samoa. Glatte Sinuswellen.	
			i	47,1	5	5	10	0,4	0,8		
			(P ₂)	10 22,3	3	1	1	0,2	0,2		
			L	10 37,6							
			M	39	25	15	15	0,05	0,05		
			C		16						
			F	11 20							
46	" 25	Ir	e	14 10,6	4—5	< 1					
			(M)	12,6	8	5	5	0,2	0,2		
			F	15							
47	" 26	I	L	5 50—	20					Auftauchen langer Wellen.	
				6 1/2 ^h							
48	" 26	Iu	eP	21 59	4	< 1					
			iS	22 7,2	i (12)	25		0,3			
					16	10		0,08			
			i ₂	15	16	40	15	0,3	0,1		
			M	30	40	90	(40)	0,1	0,05		
			C		16						
			F	23 10							

r.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						A_E	A_N			
								milligal		
9	April 29	II r	P	^h 1 48 ^m 13 ^s	0,5; 2	^μ	0,2; 0,5			EW Komponente stärker als NS in der Hauptbewegung. In der West-Schweiz und Südost-Frankreich kurz vor 3 ^h MEZ Erdbeben; in Wallis einige Häuser beschädigt.
				49	0,5; 2		0,2; 1			
				49 46	0,5; 2		0,2; 2			
				50 13	2		7		3,5	
			L	50 11	16		40		0,3	
			i M	22	12	200	100	3	1,5	
			C		1,8; 6					
			F	2 20						
9	" 30	II r	i P	16 13 43	i 9	20	10	0,5	0,2	Amplitude von M bleibt fast 5 ^m ungeändert. Geschätzte Herddistanz aus P und L 1700 km aus P und S 2500 km.
					9	5		0,1		
					2—3	2				
			(S)	17 11	9	10	15	0,2	0,4	
			L	18,7	25					
			M	19,6	18	50	40	0,3	0,25	
			C		12					
			F	50						
	Mai 2	I u	e	17 52	18	5	3	0,03	0,02	
			F	18 20						
	" 9	II u	e(P)	6 57						
			i S	7 3,9	14	5		0,05		
			L M	18	70	(200)	(50)	(0,1)	(0,02)	
			C		18					
			F	8 20						
	" 11	I u	S		3	3	5	0,7	1	
					7	3	5	0,1	0,2	
			L	17 59	35					
			M	18 3	24	40	70	0,1	0,2	
			C		16					
			F	7 0						
	" 12	I u	e M	3 38	30	20	20	0,04	0,04	
			C		16					
			F	4 5						
	" 18	II u	P	14	1		1		2	P nur auf dem 17000 kg Pendel.
			L	14 (57)	25					
			M	(59)	20	150			0,7	
			C		20					
			F	16						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
					T	ΔE	ΔN			
56	Mai 20	Ir	(S) L M C F	^h 10 ^m 15,5 19,8 24 40	1—2 ^a 6 25 11	0,5 ^μ 3 15	0,5 ^μ 1 10	0,2 0,05	0,06 0,03	2 ^m lang vor S kurz Wellen (vielleicht P). (Stunde unsicher).
57	" 21	Iu	e F	11 20 11 30	18	5	5	0,03	0,03	
58	" 23	Iu	e L F	6 49 7 14 8 0	22	10	10	0,04	0,04	
59	" 29	Iv	P S M F	11 17 30 18 39 19 (35) 24	1,2 1,5 1,6	0,3 0,7 (5)		0,4 0,6 4		In Steiermark heftige Beben. Vom 17000 Pendel registriert. M wegen noch fehlender Dämpfung un- sicher.
60	" 31	IIu	P S L M C F	18 36,5 47 19 10 12,7 20 0	3 8 (35) 20 16	1 10 75	10 90	0,2 0,3 0,4	0,3 0,5	
61	Juni 1	IIv	P L _N iM C F	4 45 1 47 45 48 45 5 30	0,5—1 12 8 2 15	1 470	1 300 25	8 15	8 0,9 10 13	Zerstörendes Beben in Dalmatien. S und L stärker in EV als in NS. Das Beben kommt fast von Süden.
62	" 1	Iv	P S iM _E C F	21 49 29 51 (25) 53 13 22 10	0,5 1 3 7 6; 11		0,5 0,2 1 10		4 0,4 0,2 0,4	Herddistanz ca. 1000 km wahrscheinlich Dalmatien

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		$\Delta_E g$	$\Delta_N g$	Bemerkungen
					T	A _E	A _N			
3	Juni 2	IIu	P	5 ^h 51 ^m 47 ^s	3 ["]	3 ["]	2 ["]	0,7	0,4	Herddistanz ca. 9500 km, zerstörendes Beben in Japan. Die Hauptbewegung zeigt besonders auf EW unregelmäßige eckige Wellen.
			iS	6 1 52	5—8 i 7	3 25	3 10	0,2 1	0,2 0,4	
			L	21	14	10	10	0,1	0,1	
			M _E	27,0	35					
			C		15	100	45	0,9	0,4	
			F	7 15	12					
34	" 3	IIr	P	5 13 59	2	1	1	0,5	0,5	
			iS	17 5	10	30	10	0,6	0,2	
			iM	19,5	12	140	90	2	1,3	
			C		10					
			F	6 0						
35	" 5	Iu	e	22 52	25	10	10	0,03	0,03	
			F	23 10						
36	" 6	I(r)	e	2 5,6	4	1	1	0,1	0,1	
			M	15	15	10	10	0,09	0,09	
			C		10					
			F	30						
37	" 6	Iu	(e	2 48,3)	(6	> 1	> 1	0,06	0,06)	
			M	3 20	25	10	10	0,03	0,03	
			C		(14)					
			F	4 0						
38	" 7	Iu	M _E	6 25	(20)	5	5	0,025	0,025	
			M _N	29,6	14	5	10	0,05	0,1	
			C		11					
			F	50						
39	" 9	Iu	eP	12 50,5	3	2	1	0,4	0,2	Herddistanz 2—3000 km von Samoa.
			LM	13 28	45	70	100	0,07	0,1	
			C		14					
			F	14 0						
70	" 12	IIu	P	5 37 2	1—2 5	1 5	1 5	2 0,4	2 0,4	Herddistanz etwa 2000 km von Samoa.
			M	6 28	50		150		0,1	
			C		18					
			F	7 20						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
milligal										
71	Juni 14	II u	eP (S) L C F	11 ^h 49 ^m 35 ^s 11 14 12 44 14	2—3 ^s 16	1 ^μ	1 ^μ			Herddistanz etwa 2 bis 3000 km von Samoa. Zweiter Vorläufer, Be- ginn und Maximum der Hauptbewegung sind nicht zu erkennen von 13 ^h ab sehr regelmäßige Wellen mit geringen Schwebungen von T = 22 (A = 60*) auf T = 16 abnehmend.
72	" 18	I v	e(P) M F	13 30 21 51 31 23	0,2 0,3	< 0,05 0,3			0,25	
73	" 19	I u	eP M C F	1 32,4 54 2 20	3 16 6	> 1 10	10	0,08	0,08	
74	" 23	I u	e F	12 34 45	18	10		0,06		
75	" 23	I u	e C F	13 42 14 5	25 18	15	3	0,05	0,01	Bis 24 ^h tauchen auf EW immer wieder solche schwache regelmäßige Wellen- züge auf von T = 18 ^s 10 ^m besonders 15 ^h 12 ^m 16 ^h 7 ^m 16 ^h 45 ^m
76	" 26	I u	P M C F	16 22 6 46 17 25	0,7 23 (16)	6	0,2 3	0,02	0,08 0,01	
77	" 26	I v	eP M C F	22 53 35 57 54 50	0,3 0,3 0,3		0,05 0,6		1 13	
78	" 26/27	I u	e M C F	23 51 0 0 20	2,3 20 15	6	0,5 3	0,03	0,2 0,015	23 ^h 56 ^m 45 ^s ist ein Nah- beben im Vogtland.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta_E g$	$\Delta_N g$	Bemerkungen
						A_E	A_N			
						milligal				
9	Juni 28	I(r)	e M C F	^h 17 ^m 24 26,3 40	4 18 9	^μ 8	^μ 6	0,05	0,04	
80	" 30	IIu	P (S?) L M _E M _N eL eM C F	17 27 17 43 18 11 18 13 21 20 42-45 49 59 1/2 21 35	5 0,5; 2,5 6 40 30 20-30 30 15 18	3 90-100 30 10 15	0,1; 0,5 3 20 70 20	0,8; 0,2 0,2 0,15 0,07 0,02 0,1	0,04 0,02 0,02 0,04	Herd etwa 3000 km von Samoa. Neu Auftauchen der Bewegung. Neuer Stoß.
81	Juli 1	I	L	2 1/2 —3						Lange sehr schwache Wellen.
82	" 2	Iu	P (S) M C F	3 52 25 4 3,4 15,1 30	1 13 8	0,1 6	0,1 4	0,2 0,07	0,2 0,05	Auffällig ist die geringe Größe von Amplitude und Periode in M.
83	" 3	Iu	eP L M C F	0 4 39 57 1 15	1,2 30 18	0,05 20	0,05 20	0,07 0,04	0,07 0,04	
84	" 5	Ir	e F	1 0 20	10	3	3	0,06	0,06	
85	" 5	Ir	e (M) C F	16 45,3 52 17 10	5-6 15 8	5	2 3	0,04	0,1 0,03	
86	" 6	(Ir)	e (M) F	15 52,8 16 2 7	1-3 7	2	0,5 2	0,08	1 0,08	

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
milligal										
87	Juli 6	III u	P	16 ^h 33 ^m 17 ^s	1 ^s	^{μ}	0,5 ^{μ}		1	Auffällig sind die einzelnen sich schroff hervorhebenden Maxima. Mehrfach Schwebungen. Etwa um 18 ^h 45 ^m tauchen Wellen längerer Periode und stärkerer Amplitude aus den Nachläufern von kürzerer Periode hervor (Wiederkehr des Bebens). Herddistanz auf 9500 km geschätzt.
			iS	43,6	i 18	160	25	7	0,15	
					12					
					40					
			L	17 3	30					
			(M _E) ₁	7,5	25	600		2		
			(M _E) ₂	9,3	22	500		2		
			(M _N) ₁	13,4	22		450		2	
			(M _N) ₂	14,3	20		350		1,7	
			(M _N) ₃	16,3	18		250		1,5	
			C		14					
			L ₂	18 45	25	12		0,04		
88	" 9	III u	P	9 49 40	1		2		4	M konnte nur schätzungsweise als untere Grenze angegeben werden, beide Pendel schlugen ca. 20 ^m lang gegen die Arretierschrauben, die ein Abbrechen der Feder durch zu große Elongationen verhindern. Ebenso ist das Maximum von ΔG wahrscheinlich noch zu klein geschätzt. Kurzperiodige Wellen überlagert (17000 kg Pendel). Schwebungen. Kurzperiodige Wellen (17000 kg Pendel) Zweimal um 11 ^h 28 ^m 11 ^s 50 ^m treten Anschwellungen ein. Den langen Wellen sind mehrfach Wellen kurzer Periode überlagert. Es ist schwer zu sagen, ob die Anschwellungen neue Stöße oder eine Wiederkehr des Bebens sind und ob die kurzperiodigen Wellen aus der Ferne stammende Vorläuferwellen zu den als neue Stöße aufzufassenden Anschwellungen oder ob es Relaisbeben aus der Nachbarschaft sind. Ersteres scheint der Fall zu sein.
					4	30	20	3,7	2,5	
			iS	9 57 25	10—20	ca. 30	ca. 20			
					i 14	200	100	2	1	
					4—6	20	15	1,2		
					40	1000	500	1,2	0,6	
			i	10 1 44	18	700	500		3,1	
			M	7	40	10000	10000		12,5	
			M für							
			e ₁	11 8-13	1—3					
			e ₂	11 23	6		3		0,2	
			M ₁	28	(20)	150	300	0,8	1,5	
			e ₃	11 30-35						
			e ₄	36,5-40						
			M ₂	50	30		100		0,2	
			C		20—15					
			L ₂	12 18	30	30		0,07		
			F	14 10						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)		Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen	
				h	m		μ	μ				A_E
											Zunächst haben die Anschwellungen nicht das glatte sinusförmige Aussehen, wie Wellen, die bei der Rückkehr des Bebens auftreten. Wenn ferner die Anschwellungen um 11 ^h 28 ^m und 50 ^m neue Stöße sind, so müßten ihre kurzperiodigen I ten Vorläufer von 11 ^h 10—18 ^m und 11 ^h 32—40 ^m auftreten. Tatsächlich sind um diese Zeit 11 ^h 8—13 ^m und 11 ^h 30 ^m bis 35 ^m 36,5—40 ^m kurzperiodige Wellen den langen Wellen überlagert (17000 kg Pendel). Um 12 ^h 18 ^m setzen langperiodige Wellen (30 ^m) zwischen den Nachläufern kürzerer Periode ein (Wiederkehr des Bebens).	
89	Juli 9	Ir	e M C F	23 17,3 18,3 30		2—3 14 7		5	0,5 3	0,05	0,25 0,03	
90	" 10	Ir	e M C F	12 (51) 55,3 13 10		18 3		5	5	0,03	0,03	
91	" 10	Iu	e M C F	22 3 5 35		12 26 12		10	(3)	0,03	0,01	
92	" 11	IIu	P iS _E i L M C F e F	8 48 51 56 13 9 0,0 6 8 10 30 11 51 11 15		2 10 20 30 7 14 20		7 25 140 30 5	0,2 15 120 30 2	0,1 0,1 0,3 1,2 0,03	0,1 0,08 0,3 1,2 0,01	Herddistanz geschätzt auf 5750 km. 11 ^h 51 ^m Wiederkehr des Bebens.

Herddistanz geschätzt auf 5750 km.

11^h 51^m Wiederkehr des Bebens.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						AE	AN			
						milligal				
93	Juli 11	Iu	P i ₁ i ₂ i(M) C F	^h 15 50 ^m 5 16 0 23 2 27 7,9 17 15	1—2 ^s 4 6 18 14	^μ 4 8 15	0,2 ^μ 6 8 < 15	0,5 0,4 0,09	0,4 0,8 0,4 < 0,09	Kein ausgeprägtes Maximum, wahrscheinlich von demselben Herd wie das vorige Beben.
94	" 12	Ir	eP M _N C F	11 45 57,7 12 10	1 8 20 9	7	< 0,1 8	0,04	< 0,2 0,25	
95	" 12	Ir	e F	12 58 13 5	6 (20)	3	2 3	0,02	0,1 0,02	
96	" 13	Ir	e M F	0 4 9 15	6 20	5	2 2	0,02	0,1 0,01	
97	" 13	Ir	e M C F	6 16,6 21,1 35	3—4 20 10	5	0,3 5	0,02	0,06 0,02	
98	" 13	I(r)	e	7 37	15		2		0,02	
99	" 13	Iu	e F	11 5 30	15	2	2	0,02	0,02	
100	" 13	I(v)	e F	13 7,1 9	1 3—4		0,2 0,5		0,4 0,1	
101	" 14	Iv	eL F	6 9 5 11 13	1—2 5	1	0,1 1	0,08	0,2 0,08	
102	" 14	Iu	P (S) M C F	9 1 26 10 15 20 10 50	1—3 6 40 17	0,5 2 50	0,5 2 (5)	1 0,1 0,06	1 0,1 (0,01)	

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
					T	AE	AN			
103	Juli 14	II u	P	22 ^h 11 ^m 23 ^s	1—2 ^s	0,5 ^μ	0,5 ^μ	1	1	S vielleicht schon 22 ^h 17 ^m .
			S	22,5	1					
			L	29	6	3	3	0,2	0,2	
			M	31,7	30					
			C		18	300	200	2	1,3	
			F	23 40	12					
104	" 16	Ir	eP	12 23 5	1		0,2		0,4	
			M	27,2	7	5	7	0,2	0,3	
					3	2	2	0,4	0,4	
			C		6					
			F	40						
105	" 16	Ir	P	19 0 29						
			M	10,6	10	3	3	0,06	0,06	
			C		6—8					
			F	25						
106	" 17	II u	iP	0 43 5	1,2	5	3	7	4	Die ersten Vorläufer sind auffällig stark gegenüber dem übrigen Bebenbilde. M und L schwer zu erkennen. Herd etwa 2—3000 km von Samoa.
					2—3		2		0,06	
					25	15	10	0,05	0,03	
			M	1 30	40	50	(10)	0,06	0,01	
			C		18					
			F	2 50						
107	" 17	I(u)	e	21 45,7	4—6	1	1	0,1	0,1	
			(M)	51	14	3		0,03		
			F	22 0						
108	" 18	Iu	e	3 13	18	3	2	0,02	0,01	
			F	35						
109	" 19	Ir	e	13 45	10	3		0,06		
			F	14 0						
10	" 20	Ir		1 30— 20	12—14 3—6	1—2	> 1 0,5	0,02	0,01 0,1	Sehr unruhig, wahrscheinlich Bebenschwärme, nicht mikroseism. Bewegung, da auf N. S. nur schwach sichtbar und sehr unregelmäßig.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
					T	AE	AN	milligal		
111	Juli 23	III u	P	2 ^h 55 ^m 32 ^s	1,2 ^s	^μ	4 ^μ		5	Rußschrift auf dem 1. Tonnen-Pendel mangelhaft. Die Amplitude von M und ΔG max. nur als untere Grenzen geschätzt, da ca. 25 Minuten lang das Pendel rechts und links gegen die Anschläge schlug. Schwebungen. Herddistanz ca. 6700 km dieselbe wie bei III u Juli 9 dem dieses Beben sehr ähnlich ist, z. B. auch in der Anschwellung i. Auffällig ist die große Periode der Nachläufer. Um 4 ^h 58 ^m tauchen ein paar lange Wellen (70 ^m) auf, denen sich die Nachläufer überlagern (wohl Wiederkehr des Bebens). Wellen von gleicher Periode lassen sich um etwa 3 ^h 7—10 ^m trotz starker Ueberlagerung erkennen.
					7	30	30	1,2	1,2	
					20—30	100	70	0,3	0,2	
			iS	3 3 14	20	530	570	2,6	3	
					7; 14	70	70	3,1	3,1	
			i	7,1	16	600	600	5	5	
			M	13	40	10000	10000	13	13	
			ΔG							
			max.	ca. 20	6	600	600	30	30	
			C		19					

Bemerkungen zu den Beben vom 4. April und vom 9. und 23. Juli 1905 von E. Wiechert¹⁾.

Im mittleren Europa sind neuerdings eine Reihe von Erdbebenwarten neu gegründet oder mit Apparaten für verschärfte Beobachtung ausgerüstet worden und mehrere Stationen veröffentlichen in kurzen Fristen regelmäßige Berichte über die Registrierungen. Diese erfreulichen Zeichen lebhaften Fortschrittes lassen den Versuch aussichtsvoll erscheinen, schon jetzt die Ergebnisse der europäischen Stationen für eine Bearbeitung der Fernbeben zusammenzufassen. Eine Probe, welche ich mit den beiden außergewöhnlich heftigen und einander sehr ähnlichen Erdbeben vom 9. und vom 23. Juli unternahm, führte zu so einem überraschend günstigen Erfolg, daß ich die Resultate hier kurz angeben möchte. Ich hoffe, daß sich daran manche weitere Anregung knüpfen wird.

Die Untersuchungen mußten sich bisher auf den Beginn des Bebens beschränken, da eine Behandlung späterer Phasen ohne Verwendung von Kopien aussichtslos schien. Folgende Angaben konnten benutzt werden:

Beginn d. Bebens	in Pola	Wien	Straßburg	Göttingen
vom 9. Juli	— —	9 ^h 49 ^m 18 ^s	9 ^h 50 ^m 2 ^s	9 ^h 49 ^m 40 ^s
„ 23. „	2 ^h 55 ^m 43 ^s	2 ^h 55 ^m 23 ^s	2 ^h 55 ^m 52 ^s	2 ^h 55 ^m 32 ^s

1) Wochenbericht 1905, No. 36.

Um die Geschwindigkeit und die Richtung des Herannahens der Erdbebenwellen, also die Richtung zum Herde, festzustellen, sind 3 Stationen erforderlich. Für den 9. Juli, wo diese eben vorliegen, verwendete ich ein halb graphisches, halb rechnerisches Verfahren. Für den 23. Juli, wo eine Station im Ueberschuß vorhanden ist, ging ich rein rechnerisch mit der Methode der kleinsten Quadrate vor. Zur Bestimmung des Ortes des Herdes wurde noch berücksichtigt, das aus den Göttinger Diagrammen in beiden Fällen auf seine Entfernung von 6700 km zu schließen ist. So ergab sich für den Ort des Herdes:

am 9. Juli: Breite 37° N. Länge 98° E (Greenwich).

am 23. Juli: Breite 43° N. Länge 107° E (Greenwich).

Hiernach lag der Herd beide Male in dem Wüstengebiet der Mongolei, am 9. Juli südwestlich vom Baikalsee — und etwa 1500 km von der sibirischen Grenze, am 23. Juli südlich vom Baikalsee und etwa 600 km von der sibirischen Grenze. Diese Resultate lassen es leicht verstehen, warum über gefühlte Wirkung des Bebens vom 9. Juli gar keine Nachrichten bekannt geworden sind und warum das Beben vom 23. Juli zwar genau in den Gebieten Sibiriens, welche nach der Rechnung zunächst in Frage kommen, wirklich gespürt worden ist, aber nur als unschädliches, wellenförmiges Schwanken des Erdbodens: der eigentliche Herd lag eben auch hier noch in weiter Entfernung. —

Eine gerade Linie, welche die beiden Herde verbindet, führt nach Indien, in die Nähe des Schauplatzes des schrecklichen Bebens vom 4. April dieses Jahres. Es liegt darum die Vermutung nahe, daß alle drei Beben in ursächlichen Zusammenhang mit einander stehen. Es erfolgten hier auf einer 3000—4000 km langen Linie quer durch den Kontinent Asiens nacheinander drei gewaltige Brüche, wobei jeder folgende Bruch weiter nordöstlich vor sich ging. —

Der Erfolg der Rechnung in diesen beiden Fällen führt zu der sicheren Erwartung, daß es bei vollständigen Betriebe der bestehenden und noch geplanten europäischen Stationen schon durch die Beobachtungen an diesen leicht möglich sein wird, den Ort des Herdes jedes größeren und nicht zu fernen Bebens auf wenige Hundert Kilometer genau zu bestimmen. —

Für die Geschwindigkeit, mit welcher die Erderschütterungen durch Mitteleuropa hindurch gingen, ergaben die Beobachtungen vom 9. bezüglich 23. Juli die Werte 12 bezüglich 16 Kilometer in der Sekunde. Da in Wirklichkeit die Geschwindigkeit beide Male sehr nahe gleich gewesen sein muß, werden wir einen Wert zwischen 12 und 16 suchen müssen, und zwar wegen der größeren Zahl der Beobachtungen am 23. wohl näher an 16 als an 12. Das stimmt mit bisherigen Erfahrungen gut zusammen.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
					T	A _E	A _N			
						milligal				
112	Juli 23	I u	e M C F	^h 8 ^m 24 ^s 27,0 40	^s 6 14 9	1 5	1 5	0,06 0,05	0,06 0,05	Die folgenden Beben sind als Nachstöße an ihrer Form (Periode) und ihren Vorläufern zu erkennen und wohl von einer Rückkehr des Bebens zu unterscheiden.
113	" 23	I u	P L M M ₂ C F	9 22 40,0 40,8 44,5 10 0	0,8—1,7 6 20 20 14 8	2 10 20	0,2 2 10 10	0,1 0,1 0,05 0,2	0,6 0,1 0,05 0,1	
114	" 23	I u	M C F	10 34,0 50	4—6 20 10	10	1 10	0,05	0,1 0,05	
115	" 23	I u	e M C F	11 55 12 0,5 10	6 14 8	< 1 5	1 3	0,06 0,05	0,06 0,03	
116	" 23	I u	P M M ₂ C F	20 44 51 21 5 8 25	1,7 6 20 14 8		0,5 30 6		0,3 0,1 0,1	
117	" 24	I u	e P M C F	23 25,3 49,5 1 5	1,2 6 12 9	3 10	0,1 5 10	0,1 0,1	0,001 0,3 0,1	
118	" 27	I u	e S M C F	22 (39) 47 23 16 0 15	(4) 6—8 20 14	< 1 2 10	2 10	0,1 0,1 0,05	0,1 0,1 0,05	

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
milligal										
119	Juli 28	Iu	e F	1 ^h 45 ^m 50 ^s	16 ^s	5 ^μ	3 ^μ	0,04	0,02	
120	" 30	Iu	e F	0 58 1 5	16	2	2	0,02	0,02	
121	" 30	Iv	P i M ₁ i M ₂ C F	1 26 22 41 43 27,5	0,4 0,4 0,3 0,3		0,1 0,5 0,4		1 6 9	Nur von dem 17000 kg Pendel registriert. (Plauen??)
122	" 30	Iu	e (S) M C F	12 10 45 13 20	(12) 6 18 9	1 2 8		0,01 0,1 0,05		0,2 0,05
123	" 31	Ir	eP (S) M C F	12 22,0 33,5 13 0	6 10 20 8—12	1 2 10	1 2 10	0,06 0,04 0,05	0,06 0,04 0,05	
124	" 31	Ir	e F	15 33 40	20		5		0,02	
125	Aug. 2	I(r)	e (M) F	10 57 59 11 5	6 16	1 3	— 3	0,05 0,02		0,02
126	" 4	IIr	P (S) L M ₁ M ₂ C F	5 11 45 15,5 16,5 18,3 6 0	0,6; 1,5 8 12 12 12		0,1; 0,7 5		0,05 0,2 2 3	Von dem neu aufgestellten Vertikalseismographen ist ein Diagramm von ähn- lichen Dimensionen mit gut ausgeprägten Vorläufern aufgezeichnet. Belgrad 6 ^h 10 ^m M. E. Z. starkes Erd- beben gespürt.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
					T	A_E	A_N	milligal		
127	Aug. 4	Ir		^h 9 ^m 39 ^s 47 41,0	1 ^s	^{μ}	0,2 ^{μ}		0,4	
			(S)		6	4	4	0,2	0,2	
					1,5		0,5		0,4	
			M	43,5	12	7		0,1		
			F	50						
128	" 6	Iu	e	19 48	30	15		0,03		
			F	20 5						
129	" 6/7	II r	e P	23 57,7	1,2		0,1		0,1	
			M	0 1,3	14	10	10	0,1	0,1	
			C		6					
			F	15						
130	" 8	Iu	e P	13 30,2	3—5	1	1	0,2	0,2	Herd etwa 1—2000 km von Samoa.
			M	14 17	45	30	15	0,02	0,01	
			C		17					
			F	15 45						
131	" 11	Iu	e	4 6	20	5	3	0,02	0,02	
			F	30						
132	" 12	I(r)	e P	21 31 10(?)	1,2		0,1		0,1	
			i ₁ (L)	32 41	5	5	3	0,4	0,2	
					3					
					1,8					
			i ₂ (M)	33 2	8	6	5	0,2	0,2	
			C		8					
			F	44,5						
133	" 13	II v	e P	10 23 11	0,5—1					Amplitude steigert sich allmählich in klein. Stufen, Schwingungen unregel- mäßig. Am Genfer See gespürt. Im Hauptbeben eine lange Welle. T = 15 ^s A _E = 5 ^{μ} .
			i ₁ (S)	24 17			0,2		1	
			i ₂	49						
			M	25 5		1,2		2,5	4	
			C		1—2					
			F	35,5						
134	" 13	Iv	e L	7 30 ^{3/4}	1		0,05		0,1	
			F	33 ^{1/2}						
135	" 14	I(v)	e	11 21 5	0,8		0,1		0,4	
			F	23,5						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						T	A_E A_N			
136	Aug. 15	Iu	e	19 ^h 5 ^m "	18 "	2,5 ^μ	"	0,02		Etwa 6 Wellen.
137	" 17	IIv	e P L M C F	3 21 55 22 12 14 3 24,5	0,3 0,3 0,3 1,2 0,3	0,1 1		2 20		In Leipzig gespürt. Vielleicht um 3 ^h 22 ^m 10 ^s zweite Vorphase.
138	" 17	I(u)	L F	20 41 21	20	3		0,015		
139	" 18	I	L F	4 12 15	7	1,5		0,06		
140	" 19	Ir	e M F	2 4,0 6,5 10,6	0,6 1,5	0,1-0,2		0,1		
141	" 23	I(r)	e M F	4 36 36,9 38	2,5	0,3		0,1		
142	" 23	Iu	e	16 47,8	12	1,5		0,02		Etwa 10 Wellen.
143	" 24	I(r)	e (M) F	11 6,5 10 13	13	2		0,02		
144	" 25	Ir	i P S L F	9 57 21 10 6 4 25 55	1 3 7 8	0,3 1—2 1—2 4		0,6 0,3 0,3 0,12		
145	" 25	I(r)	e M F	19 59 38 20 8 41 10	9 12	1 2,5		0,02 0,03		
146	" 25	Iv	e P i(L) C F	20 43 16 46 18 54	2 8 7	5	0,3	0,2	0,2	

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
					T	A_E	A_N			
147	Aug. 28	Iu	e	^h 5 ^m 14,5 ^s	12 ^s	2,5 ^μ	0,5 ^μ	0,03	0,01	Etw. 15 Wellen.
148	" 31	Iu	e	0 6	17	2,3		0,02		
			F	0 22	6—12	2—3	2—3			
149	" 31	Iu	e	15 26	18—20	4		0,02		
			F	16 6						
150	Sept. 1	IIu	iP	2 56 57	1		0,5		1	In der Vertikalkomponente ist P stärker als in der Horizontalkomp. u. S umgekehrt in der Horizontalkomponente stärker als in der Vertikalkomp.
			i(S)	3 6 15	2—4		1—4		1	
			L	3 19	5—10	1—5		0,2		
			C		15	5		0,04		
			F	4 20	10					
151	" 1	Iv	iP	22 3 39	1—2		0,5		0,5	P ist zugleich M.
			C		2					
			F	22 17						
152	" 4	Ir	e	22 47 18						
			L	51,2	2		0,4		0,2	
			F	23,0	7	1,5	2	0,1	0,1	
153	" 5	Ir	e	1 27,7	2					
			M	30,5	8	3	2	0,1	0,1	
			F	40						
154	" 8	III r	iP	1 46 22	0,5		0,1		1	Zerstörendes Beben in Calabrien. Unmittelbar vor P ist Welle T = 3h, A _N = 1μ. P im Seismogramm des Vertikalseismometers scharf, doch klein, T = 5s A = 15μ. S in E W bedeutend (fast doppelt) stärker als in N S. (Beben kommt von Süden) S beim Vertikalseismometer nicht sehr deutlich. Das 1200 Kilo Pendel hat 5 Minuten lang gegen die Anschläge geschlagen. Die großen Ausschläge
					1—2		1—3		1	
					5—10	15	40	0,5	1,5	
					25	40	80	0,1	0,3	
			(S)	49,1	3		10		2	
					10—20	50—	50—			
						210	150	1	1	
			L	50,7	2		3		1,5	
					10—15		500—		10	
							1000			
			M	53,5	9		1100		27	
			C		10—15					
			F	4 2						
			L ₂	4 49	18—20	3		0,02		
			L ₃	5 6	17					

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)			Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
				h	m	s		A _E	A _N			
								μ	μ			
155	Sept. 9	II r	(e) L C F	13 8 18 12,8 30	 12 18 9	2	15 15	0,1 5	0,2 0,1	0,05 0,1		treten in E W fast $\frac{1}{2}m$ früher als in N S auf. Die vertikale Komponente zeigt M noch später (etwa 1 ^m später). Etwa $\frac{3}{4}$ Stunden nach Erlöschen der Bewegung 4 ^h 49 ^m glatte lange Wellen (Wiederkehr des Bebens. In Calabrien gefühlt. L ist zugleich M. E W Komponente zeigt das Beben stärker als N S.
156	" 12	I (r)	e F	22 1 33 3,6		1,2		0,05		0,1		In der Stundenangabe kann ein Irrtum vorliegen.
157	" 13	I v	e F	11 43 46 45,1		0,5—1		0,5		1		In Gloggnitz gespürt.
158	" 14	I r	e (M) F	9 10 40 15,1 20	 2 8	1,3		0,05 1 2		0,1 0,5 0,06		In Calabrien gespürt.
159	" 14	I u	i P S (M) C F	19 54 3 20 3 $\frac{1}{2}$ 41 22	 6 15—20 15 10—15	1,5		0,5 4 10—30 40		0,5 0,2 0,1 0,4		
160	" 15	III u	e P S L C L ₂ F	6 14 14 24 $\frac{1}{2}$ 40 8 $\frac{1}{2}$ 9	 1—2 15—20 40—50 30 15—20 20	1,3		0,5 0,5—1 100 700		1 1 1 1,5		Die langen Wellen (40 bis 50 ^s) finden sich in der Vertikalkomponente. S ist in der Vertikalkomp. sehr gering. Von 7 ^h 9—14 ^m ist ein Nahbeben überlagert (17000 kg Pendel) von T = 1 ^s u. A _N = 0,1 μ . Gegen 8 $\frac{1}{2}$ steigt die Periode der Nachläufer, die auf 14 ^s gesunken war, wieder über 20 ^s . Die Amplituden wachsen dabei. Wahrscheinlich Wiederkehr des Bebens.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A _E	A _N			
						milligal				
161	Sept. 15	Iu	e S L F	^h 13 ^m 23 ^s 22 34 13 55 14 14 14,6	1,5 25 10—15	^μ 0,05 ^μ 5 2 2,5			0,05 0,02 0,03	
162	" 15	I(r)	e F	22 52 40 23,0	1,5 1—2	0,05 0,1			0,05 0,1	
163	" 16	Iv	eP i i(M ₁) F	3 6 45 7 9 7 15 8,0	0,3 0,5 0,5	0,05 0,2			1 1,6	
164	" 18	Ir	e F	10 20,6 25	6—12	1,5	1,5	0,05	0,05	In Calabrien gespürt.
165	" 23	I(r)	e F	11 41,7 46	10	2	1	0,04	0,02	
166	" 26	IIu	P S L M C F	1 35 17 42 29 54 59 3,2	1,2 3—5 15 6 20—30 15 10—12	3 3 3	0,2 1 3	0,7 0,03 0,05 0,3	0,3 0,2 0,16 0,05 0,5	iP in der Vertikalkomponente etwa 2 ^s früher als in der Horizontalkomponente (17000 kg).
167	" 28	I(r)	(e) F	4 2 5 10 19	4 6 8	1 2 3	1 3 2	0,1 0,1 0,09	0,1 0,2 0,06	
168	" 29	IIu	eP i S L (M) C F	12 10,8 11,7 20 36 47 52 14 40	10—30 20 15—20		30 50		0,6 0,25	Nach dem Vertikalseismograph, da beide Horizontalseismographen wegen Arbeiten an den Instrumenten außer Betrieb waren. Von 12 ^h 47 ^m hat das 1200-Kilopendel wieder geschrieben. Etwa 14 ^h 8 ^m schwelgen die schon fast unmerklich

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)			Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen	
								AE	AN				
				h	m	s	milligal						
							μ	μ					
169	Okt.	2	I	e(L)	14	15	36	10		1		0,02	gewordenen Nachläufer wieder bis zu $A = 4\mu$ an ($T = 15-20_s$). Vielleicht ein neues Beben. Vielleicht ein Beben.
170	"	3	I	e	23	50		14		1		0,01	
			(L)	24				20					
			M	0	3			20	3	9	0,01	0,05	
			F	0	20								
171	"	6	Iv	e	1	28	38	0,7					In Cosenza gefühlt.
			M		30	8		1,2		0,2		0,3	
			F		31								
172	"	8	IIr	iP	7	30	36	5	11	7	1	0,5	In Bulgarien und Mace- donien gefühlt.
								1,6					
			iS		33	16		6			0,4		
			(L)		34	16		(30)	(50)		(0,1)		
			M		36	15	10—12	120	110		2	2	
			C				10						
			F		8	35							
173	"	14	Ir	e	14	48	22	1,3		0,1		0,1	In Monteleone gefühlt.
174	"	14	Iu	e	15	9		20					
			M_N		9	40		20		4		0,02	
			M_E		18	40		18	3		0,02		
			F		25								
175	"	15	Iu	P	21	53	45	12	(3)				Durch starke mikro- seismische Bewegung ist die Messung von A für für P und S unsicher.
			(S)	22	3	9		7	(4)	(4)	0,2	0,2	
			L		14	50		20					
			M_N		15	47		20	6	12	0,03	0,06	
			M_E		23	5		18	16	6	0,1	0,04	
			C					13					
			F		45								
176	"	16	I(u)	e	12	10							iP in der Vertikalkomp. um 11 ^h 41 ^m 30 ^s .
			M_N		14			20		7		0,04	
			M_E		17			18	5		0,03		
			F		31								

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)			Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$ milligal	$\Delta N g$ milligal	Bemerkungen
				^h	^m	^s		A _E	A _N			
177	Okt. 17	I(u)	e (L) F	11 43 11 58 12 10			18	^μ	^μ 3		0,02	
178	" 19	I(r)	e M F	4 41 4 45 50	46		10		1,5		0,03	Vielleicht ein Beben.
179	" 19	Iu	i(S) M F	16 44 16 58 17 28	10		10 30	1	2 6	0,02	0,04 0,01	i P in der Vertikalkomp 16h 34m 30s.
180	" 21	IIr	iP iS (L) M _N C F	11 6 11 10 16 18 23 40	30 50	2—4 7 9 12 7			6 30 100		3 1,2 1,4	P in der Vertikalkomp sehr stark, S dort sehr gering.
181	" 21	Ir	Pi Si L M _N M _E F	13 25 29 39 34 34 28 38 37 14	22 39	2 6 6—9 6 6	5 5 6 6	2 6 7	2,5 0,3 0,3	1 0,3	0,4	
182	" 21	Iu	iP eM F	18 48 19 47 20	15		20		2,5		0,01	i P nur in der Vertikal- komponente.
183	" 22	Ir	P (S) (S) M _N M _E F	3 58 ³ / ₄ 4 1 4 25 6 16 6 30	55 25 16	7 9 12 9	4,5	1,5 10 28 12	0,1	0,07 0,2 0,4 0,3	In Konstantinopel ge- fühl.	
184	" 22	Iu	e M F	8 38 9 0 9 7 10		9 30 15		2 20 15		0,02	0,05 0,04 0,1	
185	" 23	I(v)	(eL) F	2 46 50		6—9		1,5			0,01	

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
						milligal				
186	Okt. 24	I(u)	P ₁ i S L M _N F	3 ^h 58 ^m 26 ^s 4 1 48 8 39 28 39 18 55	1—2,5 3—12; 6 12	2 8	0,7 3	0,4 0,4	0,4 0,04	
187	" 24	I(u)	(e) L M F	18 6 4 30 48 31 19	5—9 15—20 17	4 40			0,04 0,3	Um 17 ^h 56 ^{3/4} ^m vielleicht P (T = 3—5).
188	Nov. 1	I		11 0 34 12 17	2—5 20		0,2		0,1	
189	" 3	I(u)	(P) (S) L M F	18 42 12 51 45 19 4 35 14 35 20	3—4 4 24	1 2 12			0,1 0,2 0,04	
190	" 6	Iu	eP (e) (S) eL M C	17 14,6 17 23,3 30 39 48,1 54,2 18 6	18 8 35—40 18 15	2 1 25	1 1 44	0,01 0,03 0,15	0,006 0,03 0,3	Das 1200 kg-Pendel hat vom 30. Okt. bis zum 2. No- vember nicht geschrieben.
191	" 6	Iu	eL M F	18 33 40 37 40 19	20	11	14	0,05	0,07	F geht in ein neues Beben über.
192	" 8	Ir	(P) S L M F	1 19 45 24 27 15 28 45 41	3—4 18	1 4		0,25 0,02		Dieser Wellenzug sieht dem vorigen sehr ähnlich.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		$\Delta E g$	$\Delta N g$	Bemerkungen
						A_E	A_N			
milligal										
193	Nov. 8	I r	P e L M _E M _N F	^h 2 56 15 ^m 3 20 45 ^s 25 45 37 5 54	1—2 ^s 30 15	^μ 0,1 ^μ 3 3	0,007	0,2 0,03		
194	" 8	I		13 15	30					Ein paar lange Wellen
195	" 8	III r	i P i S L M _N C F	22 9 45 12 55 14 59 16 4 24	3,5 1,8 1 (12) 5 45 25 10,5 16	5 8,5 1,6 (150) 80 1800 2250		0,8 5 3 (2) 6 6 42	Das 1200 kg-Pendel war nicht in Betrieb. Das 100 kg-Pendel zeigt lange Wellen (45°), die zugleich mit dem Einsetzen von S beginnen. Das 17000 kg - Pendel schlug mehrfach an die Hemmung. M _N = 2250 μ ist aus dem weiteren Verlauf der Kurve geschlossen.	
196	" 9	I r	P (S) L F	0 31 17 0 35 35 37 22 49	2 7 12	1 12		0,5 0,2		
197	" 9	I r	P L F	1 17 22 22 22 31	2 10—12	0,4 20		0,2 0,1		
198	" 9	I r	(P) S L F	19 9 47 12 27 14 37 21	2—3 6 9	2 5	0,05	0,1 0,1		
199	" 9	I v	P L F	19 54 10 56 27 20	1,5 1,5 2,5	0,3 0,3 0,3		0,3 0,3 0,1		
200	" 15	I r	P (S) e L F	6 24 55 28 58 32 44	3 12	2 3	0,03	0,05		

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)		Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
							A _E	A _N			
201	Nov. 15	I v	e(S) L F	14 ^h 38 ^m 13 ^s 39 22 40 30		1—2		0,4		0,2	In Weißenfels und Raibl (Kärnten) gefühlt.
202	" 18	I r	P eL F	0 23 35 27 30 29 30 35 30		2 7 9	4	1 3	0,1	0,5 0,1	
203	" 19	I v	e(L)	23 41		1—3		< 1		0,5	Wahrscheinlich Vorläufer eines Bebens; da das Pendel (17000 kg) nicht weiter registriert hat, fehlt der übrige Teil. E Komponente bedeutend stärker als N Komponente.
204	" 21	I u	e(P) e(S) eL	23 21 30 27 30 42 30 54 30		10 30 10	1 11 5	0,02 0,02 0,1		0,06	
205	" 22	II u	eL M C	0 25 2 35 53		30 13 12	27 35	6 9	0,06 0,4	0,01 0,1	F geht in das nächste Beben über.
206	" 22	I u	eL F	1 31 48 42		12	3	2	0,04	0,03	
207	" 25	I v	eL M F	10 51 30 52 34 53 30		1—1,5 1,5		1		1	In Charente gefühlt.
208	" 26	I v	e eL M F	6 55 22 58 3 59 5 7 2 30		1—2 3		1 1,5		1 0,3	
209	Dez. 1	I	L	2 2 25		15		6		0,05	Ein paar lange Wellen.

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden T	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						A_E	A_N			
210	Dez. 4	r II	i P	7 ^h 10 ^m 43 ^s	6	31 ^{μ}	10 ^{μ}	1,7	0,6	i P sehr deutlich in der Vertikalkomponente. S gering in der Vertikalkomponente. S in NS doppelt so stark wie in E W. Die langen Wellen des Hauptbebens sind bei der NS Komponente schon während der Dauer von S zu erkennen (7 ^h 18 ^m).
			i S	15 7	15		90		0,8	
			L _N	18	6	27		1,5		
				19 31	40		330		0,4	
			M _N	20 13	20		260		1	
					25		600		2	
			L _E	21 43						
			M _E	22 13	12	143		2		
			C		10					
			L ₂	9 17	15		7		0,07	
211	" 4	r I	P	9 44 32	3					Zum vorigen Beben gehörig. (Wiederkehr des Bebens?)
			L	56	20	5	10	0,03	0,05	
			F	10 3						
212	" 4	I r	i P	12 25 29	4 u. 2	1,5	0,5	0,2	0,06	
			i S	29 54	6	10		0,6		
			L	34 15	20	2	12	0,01	0,06	
			F	50						
213	" 6	I v	e P	0 9 25	0,5—1		0,04		0,1	Nur beim 17000 kg-Pendel deutlich. In der Schweiz gefühlt (Martigny).
			(S)	10 25	1		0,2		0,4	
			L	11	1,2		1		1,4	
			F	14						
214	" 8			3 55	15—20					Ein paar lange Wellen
215	" 8	I(r)	e L	5 11	15		7		0,06	
			F	18						
216	" 9	I(r)	(P)	20 4						
			L	8	15	3	10	0,03	0,1	
			F	17						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		ΔE g	ΔN g	Bemerkungen
						T	A _E			
milligal										
217	Dez. 10	II u	i P	12 ^h 46 ^m 54 ^s	3	1 ^μ	1 ^μ	0,2	0,2	Schon bei S lange Wellen.
					15		7		10,06	
			S	56 19	12	9	8	0,1	0,1	
			(eL)	13 2	30		30		0,07	
			L	17	25	18	40	0,06	0,1	
			M	28	20	20	75	0,1	0,4	
			C		15					
			F	14 35						
218	„ 10	I u	e(P)	18 25	1—2					(Wiederkehr des Bebens)
			e(S)	35 ^{1/2}	4—6		3		0,4	
			eL	53						
			M	19 11 29	20	22	60	0,1	0,3	
			F	20						
219	„ 15	I v	iL	17 50 44	1,5		0,5		0,4	
			F	53						
220	„ 16	I(r)	L	23 1	6—12					
			M	1 33	10	10	3	0,2	0,06	
			F	7						
221	„ 17	I u	i ₁	5 54 42	12		5		0,1	
			i ₂	6 0	12		4		0,05	
			L	13						
			M	19 ^{1/2}	18	6	50	0,04	0,3	
			F	15 ^{1/2}	30		60		0,1	
222	„ 17	I u	eL	10 14						
			M	29	15	12	14	0,1	0,1	
			F	11						
223	„ 17	I v	e P	22 18 13	0,5—1		> 0,1		> 0,2	In Agram gefühlt.
			i ₁	18 47						
			i ₂	19 8			0,4			
			S	19 45	1		0,8		2	
			L	20 5	1,5		4		4	
			M	21 27	4		7,4		1	
					5	7		0,5		
			F	29						

Nr.	Datum	Charakter	Phasen	Zeiten (Greenwich)	Perioden	Amplituden		Δ E g	Δ N g	Bemerkungen
					T	A _E	A _N	milligal		
224	Dez. 23	I v	e L	^h 2 ^m 48 ^s 42	1		^μ 0,05 ^u		0,1	
225	" 24	I (r)	e L M F	20 8 1/2 15 19	15	2	2	0,02	0,02	
226	" 25	I v	e P L M F	17 7 28 8 28 8 34 14	1,2 1 1 12	0,5 2,5 3	0,5 1,6	5 0,04	0,7 3	In der Ost-Schweiz ge- fühl.
227	" 26	I v	e P L M F	0 21 41 22 59 23 3 27	0,5 u. 1 1 1 12	 2,5 5	 2,6	 5 0,07	5	In der Ost-Schweiz ge- fühl.
228	" 27	I (u)	L F	1 13 25	20	5		0,02		
229	" 28	I v	e L F	22 26,2 28 9 30	1/2 1		0,1		0,2	In Agram gefühlt.
230	" 29	I	L	0 38	15					Ein paar lange Wellen.
231	" 29	I (r)	e F	3 53 55	15	7	3	0,06	0,03	Vielleicht mikroseis- mische Bewegung.

Mikroseismische Bewegung 1905.

Datum	Januar		Februar		März		April		Mai		Juni	
	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN
1			(5)	1	5	1		< 1	6	1		< 1
2	5—6	2	6—3	3—4		< 1	6—10	< 1	6	1		< 1
3	5—6	2—3	6—8	1		< 1	7	1		< 1	8	3
4	5—6	2	(6)	1		< 1		< 1	5	< 1	7	2
5	5—6	2	5—6	1		< 1	5	1		< 1		< 1
6	5—6	1	8—10	4—5	< 1	< 1	5—7	2		< 1		< 1
7	5—6	2	6	1—2	7—8	2	6	1		< 1		< 1
8	5—6	2—3	5—6	1—2	8	3	5	< 1		< 1		< 1
9	5—6	4—6	5—6	2	7—8	3—4	4—5	1		< 1		< 1
10	6—8	10—12										
10	7—8	9—7	7—8	5	7	2	5	< 1		< 1		< 1
11	7—8	7—5	7—5	3	6—7	3	5	< 1	6	< 1		< 1
12	6	2—1	6	3—4	5	5		< 1		< 1		< 1
13	6	1	6	1	6	3	5	< 1		< 1		< 1
14	6	1	6	1	6	3	6—7	2		< 1		< 1
15	6—8	3—5		< 1	8; 4	5; 1	5—7	1—2		< 1		< 1
16	5—6	2—3	6	1—2	6	3—2	7	1—2		< 1		< 1
	6—7	3—8										
17	6—7	8—5	9—10	5	7	1	7	1		< 1		< 1
18	6	4—2	9	3—5	5—6	1		< 1		< 1		< 1
19	5—6	1	9	5		< 1		< 1		< 1		< 1
20	6	3—6	7	4	4—6	< 1		< 1		< 1		< 1
21	6	4—2		< 1	5—6	< 1	(5)	< 1		< 1		< 1
22	5—6	1	—	—	6	1	6	1		< 1	7—8	< 1
23	6—7	2—3	4—5	1—2	6—7	1		< 1		< 1		< 1
24	6—7	1		< 1	5—7	1—2		< 1		< 1		< 1
25	6—7	1—2		< 1	6	1		< 1		< 1		< 1
26	6—7	2—3	6—7	2—3	6—7	1		< 1		< 1		< 1
27	6—7	2—5	7—8	3—4	5	1		< 1		< 1		< 1
28	7—8	5—8	5	1		< 1		< 1		< 1		< 1
29	7—8	7—4				< 1		< 1	6	< 1		1
30	6	3				< 1	(4)	< 1		< 1		< 1
31	5—6	2—3				< 1		< 1		< 1		< 1

Mikroseismische Bewegung 1905.

Datum	Juli		August		September		Oktober		November		Dezember	
	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN	T	AN
1		< 1		< 1	4—5	< 1	4—6	1	3—5	1,5	10	5
2		< 1	5,5	1—2	4—5	< 1	6	1	6	1	10	5
3		< 1	7	2	4—5	1—2	6	1	6	< 1	8	5
4		< 1	6	1—2	4—6	< 1	7	2	7	1	7	1,5
5		< 1		< 1	4—6	1—2	7	2	6	1	6	< 1
6		< 1		< 1	4—6	< 1	7	2	6	1	9	3
7		< 1		< 1	4—6	< 1	5—7	1	6	1	9	5
8		< 1		< 1	4—5	< 1	6	< 1	5	< 1	9	7
9		< 1		< 1	4—6	< 1	6	< 1	7	1	9	5
10		< 1		< 1	4—6	< 1	6	1	6	< 1	7	3
11		< 1		< 1	4—6	< 1	6	1	5	1	8	5
12		< 1		< 1	4—6	< 1	7	1	6	2	9	11
13		< 1		< 1	4—6	< 1	6	2	6	6	7	2
14		< 1		< 1	?	?	7	2	6	3	7	1
15		< 1		< 1	5—6	< 1	7	4	5	2	8	2
16		< 1		< 1	7—8	5	7	2	5	1	7	2
17		< 1		< 1	4—6	< 1						
18		< 1	4—6	1—2	6—7	< 1	6	1	5	< 1	7	1
19		< 1	4—6	1—2	6—7	< 1	5	1	6	1,5	6	1
20		< 1	4—6	1—2	6—7	< 1	6	1	5	1	8	1
21		< 1	4—6	< 1	6	1—2	4	1	5	1	10	5
22		< 1	4—6	< 1	4—6	< 1	5	1	5	1	10	5
23		< 1	4—6	< 1	4—6	< 1	6	1	6	2	8	2
24		< 1	4—6	< 1	—	—	5	1	6	1	6	1
25		< 1	4—6	< 1	4—6	< 1	5	1	5	1	6	< 1
26		< 1	4—6	< 1	4—5	< 1	5	1	6	3	7	1
27		< 1	4—6	< 1	4—5	< 1	6	1	6	1	9	2
28		< 1	4—5	< 1	4—5	< 1	7	2	6	1	8	4
29		< 1	4—5	< 1	4—5	< 1	6	2	6	1	9	2
30		< 1	4—5	< 1	6—8	2—5	6	2	8	5	7	2
31		< 1	4—5	< 1			6	2,5			6	5

Eine charakteristische Eigenschaft des Klassenkörpers.

Erste Mitteilung.

Von

Ph. Furtwängler.

Vorgelegt in der Sitzung vom 19. Mai 1906 von Herrn D. Hilbert.

Nachdem ich in 3 Noten, die in diesen Nachrichten¹⁾ erschienen sind, allgemein die Existenz des Klassenkörpers für einen beliebigen algebraischen Zahlkörper bewiesen habe, wird es jetzt meine Aufgabe sein, auch die charakteristischen Eigenschaften des Klassenkörpers allgemein herzuleiten. Als solche kommen folgende drei in Betracht:

1) Der Klassenkörper ist der *umfassendste relativ Abel'sche unverzweigte Körper* in bezug auf seinen Grundkörper oder mit anderen Worten: Jeder Körper, der in bezug auf einen gegebenen Körper k unverzweigt und relativ Abelsch ist, ist im Klassenkörper von k enthalten.

2) Alle Ideale des Grundkörpers werden im Klassenkörper *Hauptideale*.

3) Alle Primideale derselben Klasse des Grundkörpers erfahren im Klassenkörper eine *gleichartige Zerlegung* oder noch genauer: Ist h die Klassenzahl des Grundkörpers k und ist \mathfrak{p} ein Primideal aus k mit dem Exponenten q , d. h. ist \mathfrak{p}^q die niedrigste Potenz von \mathfrak{p} , die in k in die Hauptklasse fällt, so zerfällt \mathfrak{p} im Klassenkörper von k in $\frac{h}{q}$ verschiedene Primideale.

1) 1903, Heft 4 u. 5; 1904, Heft 3. Eine zusammenfassende Bearbeitung des Existenzbeweises wird demnächst in den mathematischen Annalen erscheinen.

Ich werde mich zunächst in zwei Mitteilungen mit dem Beweis der ersten Eigenschaft beschäftigen, weil er die Grundlage für den Beweis der zweiten Eigenschaft bildet. Um dann auch das unter 3) angeführte Gesetz der Zerlegung der Primideale des Grundkörpers im Klassenkörper abzuleiten, sind zunächst noch die Reziprozitätsgesetze in beliebigen Zahlkörpern weiter zu entwickeln. Ich habe es deshalb an die letzte Stelle gesetzt.

Bei dem Aufbau des Klassenkörpers betrachtet man die verschiedenen Primzahlpotenzen, die in der Klassenzahl h aufgehen, gesondert; dabei lassen die ungeraden Primzahlen eine gemeinsame Behandlung zu, während die Primzahl 2 für sich zu betrachten ist. Dasselbe ist auch hier der Fall. Ich beschäftige mich deshalb in den ersten beiden Paragraphen zunächst mit demjenigen Teile des Klassenkörpers, der den in der Klassenzahl h aufgehenden ungeraden Primzahlpotenzen entspricht, und beweise für ihn vollständig die unter 1) genannte Eigenschaft. Die Untersuchung desjenigen Teiles des Klassenkörpers, dessen Relativgrad eine Potenz von 2 ist, gestaltet sich wesentlich komplizierter, weil der schärfere Äquivalenzbegriff einzuführen ist. Ich habe deshalb in den letzten Paragraphen zur Vorbereitung für den allgemeinen Beweis, den ich in der zweiten Mitteilung geben werde, zunächst zwei einfachere Fälle betrachtet, bei denen aber die wesentlichen Ueberlegungen bereits zum größten Teil zur Geltung kommen.

Kronecker hat zuerst behauptet, und H. Weber¹⁾ und D. Hilbert²⁾ haben es bewiesen, daß jeder im natürlichen Rationalitätsbereiche Abelsche Körper ein Kreiskörper ist, d. h. daß er in einem durch eine Einheitswurzel definierten Körper enthalten ist. Der Beweis der unter 1) genannten Eigenschaft bildet den ersten Schritt zu einer weitgehenden Verallgemeinerung des Kroneckerschen Satzes auf beliebige algebraische Rationalitätsbereiche.

§ 1.

Es seien zunächst einige Bezeichnungen festgesetzt. Der Grundkörper soll stets mit k bezeichnet werden; es bedeute ferner l eine ungerade Primzahl. Die Aufgabe dieses ersten Paragraphen ist dann der Beweis des folgenden Satzes, der als Analogon zu dem bekannten Satze³⁾ über die Zahlen relativzyklischer Oberkörper mit der Relativnorm 1 betrachtet werden kann.

1) Acta mathematica. 8 (1886) und 9 (1887).

2) Diese Nachrichten 1896.

3) D. Hilbert, Bericht über die Theorie der algebraischen Zahlkörper, p. 272, Satz 90. Der Satz ist dort allerdings nur für relativzyklische Körper

Satz 1: Es sei K ein unverzweigter relativzyklischer Körper vom Relativgrad h in bezug auf k , der im Klassenkörper von k enthalten ist. Ist dann C eine Klasse aus K , deren Relativnorm in k in die Hauptklasse fällt, so giebt es eine Klasse D in K , so daß

$$1) \quad C \sim D^{S-1}$$

ist, wo S eine erzeugende Substitution der Relativgruppe von K in bezug auf k bedeutet.

Zum Beweise des vorstehenden Satzes gehen wir schrittweise vor, indem wir zunächst die Richtigkeit spezieller Fälle des Satzes beweisen und so allmählich zu dem allgemeinen Satze vordringen. Wir zeigen zunächst die Richtigkeit folgender Tatsache, die sofort als spezieller Fall des Satzes 1 zu erkennen ist.

Ist c eine Klasse in k , für die $c' \sim 1$ gilt, so giebt es in jedem unverzweigten relativzyklischen Oberkörper K vom Relativgrad l eine Klasse C , so daß $c \sim C^{S-1}$ ist. S bedeutet eine erzeugende Substitution der Relativgruppe von K in bezug auf k .

Daß dieser Satz ein spezieller Fall des Satzes 1 ist, folgt daraus, daß die Relativnorm von c , als Klasse in K betrachtet, in bezug auf k gleich c' ist, da natürlich $c \sim Sc$ gilt. Zum Beweise machen wir zunächst die Annahme, daß k eine primitive l -te Einheitswurzel ξ enthält. Unter Beibehaltung unserer früheren Bezeichnungen gilt dann¹⁾

$$\begin{aligned} v &= m' \\ v^* &= m' - e_1 + 1. \end{aligned}$$

Da es demnach $v - v^* = e_1 - 1$ unabhängige Einheiten in k giebt, die Relativnormen von gebrochenen Zahlen aus K sind, und jede solche Einheit eine ambige Klasse in K liefert und umgekehrt, so gilt, wenn wir die Anzahl aller unabhängigen ambigen Komplexe ohne ambige Klasse²⁾ mit e' und demnach diejenige der unabhängigen Komplexe mit ambiger Klasse mit $e - 1 - e'$ bezeichnen:

$$e - 1 - e' = e_1 - 1$$

oder

$$e - e_1 = e'$$

mit Primzahlrelativgrad ausgesprochen und bewiesen; er läßt sich aber auf solche relativzyklische Körper, deren Relativgrad eine Primzahlpotenz ist, ausdehnen.

1) Vgl. § 7 meiner zweiten Mitteilung in diesen Nachr. 1903, Heft 5.

2) Zwei ambige Komplexe P_1 und P_2 ohne ambige Klasse sollen unabhängig heißen, wenn das System $P_1^{x_1} P_2^{x_2}$ ($x_i = 0, 1, \dots, l-1$) nur für $x_1 = x_2 = 0$ einen ambigen Komplex mit ambiger Klasse liefert.

d. h. die Anzahl der unabhängigen Klassen in k vom Grade l , die in K nicht in die Hauptklasse gehen, ist gleich der Anzahl der unabhängigen ambigen Komplexe ohne ambige Klasse. Da aber jeder solche Komplex eine Klasse aus k vom Grade l absorbiert — denn es gilt $C^{s-1} \sim c \cdot 1$, wo C eine Klasse eines solchen Komplexes bedeutet und c eine Klasse aus k —, so ist damit der letzte Satz bewiesen für den Fall, daß der Körper k ξ enthält. Ist dies nicht der Fall, so adjungiere man ξ zu k und erhalte dadurch k' . Der Satz gilt dann für k' und daraus folgt seine Richtigkeit für k , indem man die Relativnormen der betreffenden Klassen von k' in bezug auf k bildet.

Wir verallgemeinern jetzt unseren letzten Satz zu dem folgenden, den wir zunächst beweisen:

Ist C eine Klasse des unverzweigten relativzyklischen Oberkörpers K von k vom Relativgrad l und gilt $C^1 + S + \dots + S^{l-1} \sim 1$ in k , so giebt es eine Klasse C' in K , so daß $C \sim C'^{s-1}$ ist. S bedeutet eine erzeugende Substitution der Relativgruppe von K in bezug auf k .

Es sei das Klassensystem von k :

$$2) \quad c_1^{x_1} \dots c_i^{x_i} (x_i = 0, 1, \dots, l^i - 1),$$

indem wir das System aller Klassen, deren Grad zu l prim ist, als 1 annehmen; dieselbe Festsetzung gelte auch für K . Es läßt sich dann, wenn K zu der durch die Kongruenz $x_1 \equiv 0$ definierten Untergruppe der Klassengruppe von k gehört, was wir durch eine geeignete Bezeichnungsweise immer erreichen können, das Klassensystem von K in der Gestalt schreiben:¹⁾

$$3) \quad (c)_k C_2^{F_2(S)} \dots C_i^{F_i(S)}$$

wo $(c)_k$ das Klassensystem von k bedeutet und C_2, \dots, C_i Klassen aus K , deren Relativnormen in k in die Klassen c_2, \dots, c_i fallen, während $F_2(S), \dots, F_i(S)$ ganze, ganzzahlige Funktionen von S bedeuten. Es läßt sich daher auch die Klasse C unseres Satzes in der Gestalt 3) schreiben:

$$4) \quad C = c' C_2^{F_2(S)} \dots C_i^{F_i(S)}.$$

Zufolge der Voraussetzung $C^1 + S + \dots + S^{l-1} \sim 1$ in k folgt dann aus 4)

1) Vgl. § 5 und § 7 meiner zweiten Mitteilung in diesen Nachrichten 1903, Heft 5. Die Darstellung 3) gilt auch, wenn k keine primitive l -te Einheitswurzel ξ enthält. Man zeigt dies leicht durch Betrachtung des Körpers (k, ξ) .

$$1 \sim c^l c_2^{F_2(1)} \dots c_e^{F_e(1)} \text{ in } k$$

und daher

$$5) \quad F_2(1) \equiv F_3(1) \dots \equiv F_e(1) \equiv 0 \ (l).$$

Da nun stets die l -te Potenz einer Klasse aus K als symbolische $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K multipliziert mit einer Klasse aus k dargestellt werden kann¹⁾, so folgt aus 4) und 5)

$$6) \quad C = c'' C^{*(S-1)},$$

wo c'' eine Klasse aus k und C^* eine solche aus K bedeutet. Aus der Voraussetzung über C folgt dann nach 6), daß $(c'')^l \sim 1$ in k ist, und daher ist nach dem zuletzt bewiesenen Satze c'' als symbolische $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K darstellbar. Daraus folgt dann aber, was wir beweisen wollten, daß eine Klasse C' in K existiert, so daß

$$C \sim C'^{S-1}$$

ist.

Der Beweis des allgemeinen Satzes wird durch den Schluß von n auf $n+1$ erhalten. Der einfachen Ausdrucksweise halber beweise ich ihn hier nur noch für relativzyklische Oberkörper vom Relativgrad l^2 , daraus ist die Richtigkeit im allgemeinen Falle (Relativgrad l^{h_1}) sofort zu entnehmen.

Es sei also K ein unverzweigter relativzyklischer Oberkörper vom Relativgrad l^2 in bezug auf k und zwar möge er zu der durch die Kongruenz $x_i \equiv 0 \ (l^2)$ definierten Untergruppe der Klassengruppe von k gehören, was durch geeignete Bezeichnung stets erreicht werden kann; das Klassensystem k habe dabei die Gestalt 2). Es sei ferner K_1 der in K enthaltene Unterkörper vom Relativgrad l in bezug auf k .

Ist nun zunächst c eine Klasse aus k , die die Bedingungen des Satzes 1 bezüglich K erfüllt, d. h. gilt die Aequivalenz $c^{l^2} \sim 1$ in k , so folgt nach dem bereits Bewiesenen, da man die letzte Aequivalenz auch in der Gestalt $(c')^l \sim 1$ schreiben kann, daß es eine Klasse C^* in K_1 giebt, so daß

$$7) \quad c \sim C^{*l-1} \text{ in } K_1.$$

Da wir C^* mit einer beliebigen Klasse aus k multiplizieren können, ohne daß die letzte Aequivalenz ihre Gültigkeit verliert, können wir C^* in der Gestalt ansetzen:

1) Vgl. Gleichung 3) in § 8 meiner zweiten Mitteilung l. c.

$$8) \quad C^* \sim C_2^{F_2(S)} \dots C_e^{F_e(S)} \text{ in } K_1,$$

wo C_2, \dots, C_e Klassen aus K_1 bedeuten, deren Relativnormen in k in c_2, \dots, c_e fallen. Da das Klassensystem von K nun in der Gestalt

$$9) \quad c_1^{x_1} \bar{C}_2^{G_2(S)} \dots \bar{C}_e^{G_e(S)}$$

geschrieben werden kann, wo $\bar{C}_2, \dots, \bar{C}_e$ Klassen aus K bedeuten, deren Relativnormen in bezug auf K_1 in C_2, \dots, C_e fallen, so folgt aus 8), daß es eine Klasse \bar{C}^* in K giebt, so daß:

$$10) \quad C^* \sim \bar{C}^{*1+S^1+\dots+S^{1(u-1)}} \text{ in } K_1.$$

Wir setzen nun

$$11) \quad c = \bar{C}^{*(S-1)} \cdot A$$

und zeigen, daß die durch 11) definierte Klasse A die $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K ist. Aus 11) ergibt sich durch Bildung der Relativnorm in bezug auf K_1 und Vergleich mit 7):

$$12) \quad A^{1+S^1+\dots+S^{1(u-1)}} \sim 1 \text{ in } K_1.$$

Es ist deshalb nach dem schon Bewiesenen A die (S^1-1) -te und daher auch die $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K , womit für c die Richtigkeit unseres Satzes bewiesen ist.

Es sei zweitens C_1 eine Klasse aus K_1 , die die Bedingungen unseres Satzes 1 erfüllt, d. h. es gelte:

$$13) \quad C_1^{1+S+\dots+S^{1-1}} \sim 1 \text{ in } k.$$

Es giebt dann nach dem schon Bewiesenen eine Klasse C'_1 in K_1 , so daß

$$14) \quad C'_1 \sim C_1^{(S-1)} \text{ in } K_1.$$

Da C'_1 mit einer beliebigen Klasse aus k multipliziert werden kann, ohne daß 14) zu gelten aufhört, so können wir wieder C'_1 in der Gestalt 8) ansetzen und daraus wie oben die Existenz einer Klasse C'_1 in K folgern, so daß:

$$15) \quad C'_1 \sim \bar{C}_1^{1+S^1+\dots+S^{1(u-1)}}.$$

Definieren wir dann A durch die Aequivalenz:

$$16) \quad C_1 = \bar{C}_1^{(S-1)} \cdot A,$$

so gilt wieder für A ebenso wie oben:

$$A^{1+S^1+\dots+S^{1(u-1)}} \sim 1 \text{ in } K_1,$$

d. h. A ist die $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K , womit nach 16) auch dieser Fall erledigt ist.

Wir verstehen endlich unter C eine beliebige Klasse aus K , die die Bedingung:

$$17) \quad C^1 + S + S^2 + \dots + S^{l^2-1} \sim 1 \text{ in } k$$

erfüllt. Nach der allgemeinen Gestalt 9) des Klassensystems von K können wir dann für C ansetzen:

$$C = c_1^a \bar{C}_2^{F_2(S)} \dots \bar{C}_s^{F_s(S)}.$$

Aus 17) folgt dann:

$$c_1^{al^2} c_2^{F_2(1)} \dots c_s^{F_s(1)} \sim 1 \text{ in } k,$$

folglich:

$$c_1^{al^2} \sim 1 \text{ in } k \text{ und } F_2(1) \equiv \dots F_s(1) \equiv 0 (l).$$

c_1^a ist demnach die $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K . Beachtet man außerdem, daß jede l -te Potenz einer Klasse aus K als Produkt einer Klasse aus K_1 und der $(S-1)$ -ten Potenz einer Klasse aus K darstellbar ist, so folgt:

$$18) \quad C = C^* C'^{(S-1)}$$

wo C^* eine Klasse aus K_1 und C' eine solche aus K bedeutet. Aus 17) und 18) folgt dann, daß

$$C^{*l}(1 + S + \dots + S^{l^2-1}) \sim 1 \text{ in } k$$

und daraus ergibt sich, wie wir oben gesehen haben, daß C^* als $(S-1)$ -te Potenz einer Klasse aus K dargestellt werden kann. Damit ist aber der Satz 1 für relativzyklische Oberkörper vom Relativgrad l^2 vollständig bewiesen und von hier aus ergibt sich durch einfache Forsetzung des Verfahrens ohne Schwierigkeit die allgemeine Gültigkeit von Satz 1.

§ 2.

Um für diejenigen Teile des Klassenkörpers, deren Relativgrad in bezug auf den Grundkörper eine *ungerade* Primzahlpotenz ist, das Bestehen der unter 1) in der Einleitung genannten Eigenschaft nachzuweisen, genügt der Beweis des folgenden Satzes:

Satz 2: Ist die Klassenzahl des Körpers k genau durch l^h teilbar, wo l eine ungerade Primzahl bedeutet, so existiert in bezug auf k kein unverzweigter relativ Abel'scher Körper vom Relativgrad l^{h+1} .

Zum Beweise nehmen wir wieder die Gruppe aller Klassen in k , deren Grad zu l prim ist, als Einheitselement an und schreiben dementsprechend die Klassengruppe von k :

$$1) \quad c_1^{x_1} \dots c_e^{x_e} (x_i = 0, 1, \dots, l^{h_i} - 1) \quad (h_1 + h_2 + \dots + h_e = l')$$

Aus dem Existenzbeweise für den Klassenkörper von k ergibt sich dann, daß in bezug auf k unverzweigte relativzyklische Körper von den Relativgraden l^{h_1}, \dots, l^{h_e} existieren, die zusammen einen unverzweigten relativ Abel'schen Körper vom Relativgrad $l^{l'}$ bilden. Es ist nun nachzuweisen, daß der Prozeß, der zur Bildung dieser Körper geführt hat, an keiner Stelle weiter fortgesetzt werden kann, wenn man an der Forderung festhält, daß die konstruierten Relativkörper in bezug auf den Grundkörper relativ Abel'sch sein sollen.

Es seien K_1, \dots, K_e die unverzweigten relativzyklischen Körper in bezug auf k , die resp. zu den durch die Kongruenzen

$$x_i \equiv 0 (l^{h_i}), \dots, x_e \equiv 0 (l^{h_e})$$

definierten Untergruppen der Klassengruppe von k gehören und $K = (K_1, \dots, K_e)$ sei der hier in betracht kommende Teil des Klassenkörpers vom Relativgrad $l^{l'}$ in bezug auf k . Ferner bezeichnen wir die in K_1, \dots, K_e enthaltenen Körper vom Relativgrad l in bezug auf k , die resp. zu den durch die Kongruenzen

$$x_i \equiv 0 (l), \dots, x_e \equiv 0 (l)$$

definierten Untergruppen der Klassengruppe von k gehören, mit $K_1^{(1)}, \dots, K_e^{(1)}$.

Angenommen es gäbe nun einen umfassenderen unverzweigten relativ Abel'schen Körper K' in bezug auf k , dessen Relativgrad eine Potenz von l ist. Wir können dann annehmen, daß K' den Körper K enthält, indem wir, wenn dies nicht der Fall sein sollte, K zu K' adjungieren. Es ist dann zunächst klar, daß die Relativgruppe von K' in bezug auf k nicht mehr als c Basis-substitutionen enthalten kann, weil sonst mehr als c unabhängige unverzweigte Körper vom Relativgrad l in bezug auf k existieren würden, was nach früher Bewiesenem unmöglich ist. Es müßte daher die Erweiterung des Körpers K zum Körper K' dadurch vor sich gehen, daß ein relativzyklischer Körper in K existiert, der in keinem umfassenderen relativzyklischen Körper von K , wohl aber in einem solchen von K' enthalten wäre. Ich kann annehmen, indem ich die Bezeichnung geeignet gewählt denke, daß K_1 ein solcher Körper sei. Ich will dann zeigen, daß es keinen unver-

zweiten relativzyklischen Körper in bezug auf k giebt, der K_1 als Unterkörper enthält.

Man bemerke zu diesem Zweck, daß sich das Klassensystem von K_1 in der Gestalt schreiben läßt:

$$2) \quad (c)_k C_2^{F_2(S_1)} \dots C_e^{F_e(S_1)},$$

wo $(c)_k$ das Klassensystem von k , S_1 eine erzeugende Substitution der Relativgruppe von K_1 in bezug auf k und C_2, \dots, C_e Klassen aus K_1 bedeuten, deren Relativnormen in k in c_2, \dots, c_e fallen; $F_2(S_1), \dots, F_e(S_1)$ sind ganze ganzzahlige Funktionen von S_1 . Man kann sogar in 2) das System $(c)_k$ fortlassen und demnach alle Klassen aus K_1 in der Gestalt:

$$3) \quad C_2^{F_2(S_1)} \dots C_e^{F_e(S_1)}$$

darstellen. Denn daß sich c_2, \dots, c_e durch 3) darstellen lassen, ist unmittelbar evident; daß es auch für c_1 gilt, folgt aus Satz 1 in § 1. Die Relativnorm von c_1 , als Klasse von K_1 betrachtet, in bezug auf k ist $c_1^{h_1}$, fällt also in die Hauptklasse. Demnach giebt es eine Klasse C' in K_1 , so daß

$$4) \quad c_1 \sim C'^{S_1-1} \text{ in } K_1$$

wird. Da man C' mit einer beliebigen Klasse aus k multiplizieren kann, ohne daß 4) seine Gültigkeit verliert, kann man C' in der Gestalt 3) und demnach c_1 in derselben Gestalt annehmen.

Es läßt sich also das Klassensystem von K_1 in der Gestalt 3) darstellen und demnach auch in der folgenden:

$$5) \quad C_2^{x_2} \dots C_e^{x_e} C^{(S_1-1)} C^{*l} \quad (x = 0, 1, \dots, l-1),$$

wo C und C^* alle Klassen aus K_1 durchlaufen.

Es sind nun die Untergruppen von 5) vom Index l aufzusuchen, die relativ Galois'sche Körper in bezug auf k definieren — sie müssen gegenüber der Substitution S_1 invariant sein — und dann ist zuzusehen, ob unter den durch sie definierten Körpern ein relativzyklischer in bezug auf k vorhanden ist. Jede Untergruppe G von 5) vom Index l , die gegenüber S_1 invariant ist, muß notwendig das Klassensystem $C^{S_1-1} C^{*l}$ enthalten. Denn das System 5) läßt sich, wenn G eine Untergruppe vom Index l ist, in der Gestalt

$$A^x G \quad (x = 0, 1, \dots, l-1)$$

schreiben, wo A eine bestimmte Klasse aus 5) bedeutet, die nicht

in G liegt. Aus der Voraussetzung $G = S_1 G$ läßt sich nun folgern, daß A^{S_1-1} in G liegt. Denn $S_1 A$ liegt nicht in G , folglich gilt:

$$6) \quad S_1 A = A^a \cdot B,$$

wo B eine Klasse aus G bedeutet, und zwar ist, wie man leicht erkennt, $a \equiv 1(l)$. Denn wäre $a \not\equiv 1(l)$, so würde aus 6) folgen:

$$A^{a-1} = A^{S_1-1} B^{-1},$$

folglich

$$7) \quad A = A^{a'(S_1-1)} B',$$

wo B' ebenfalls eine Klasse aus G bedeutet. Aus 7) würde folgen:

$$A^{S_1-1} = A^{a'(S_1-1)^2} B'^{(S_1-1)},$$

folglich

$$A = A^{a'^2(S_1-1)^2} B''$$

und schließlich durch Fortsetzung des Verfahrens:

$$A = A^{a'^{l^{h_1}}(S_1-1)^{l^{h_1}}} B^{(l^{h_1})},$$

wo $B'', \dots B^{(l^{h_1})}$ sämtlich Klassen aus G bedeuten. Nach der letzten Gleichung läge A in G , weil die symbolische $(S_1-1)^{l^{h_1}}$ -te Potenz einer Klasse auch eine wirkliche l -te Potenz einer Klasse ist. Das ist unmöglich, es ist daher in 6) der Exponent $a \equiv 1(l)$ und demnach liegt A^{S_1-1} in G . Ist nun D eine beliebige Klasse aus K_1 , die nicht in G liegt, so liegt DA^d in G , folglich auch

$$D^{S_1-1} A^{d(S_1-1)}$$

und demnach D^{S_1-1} . G enthält deshalb, da jede l -te Potenz einer Klasse in G als einer Untergruppe vom Index l enthalten ist, wie oben behauptet war, das Klassensystem $C^{S_1-1} C^{*l}$. Daraus folgt, daß alle Untergruppen G vom Index l , die gegenüber S_1 invariant sind, durch eine Kongruenz von der Art:

$$a_2 x_2 + \dots + a_s x_s \equiv 0(l)$$

definiert werden. Sie liefern infolgedessen keine relativzyklischen Körper in bezug auf k . Denn der durch die Kongruenz 8) definierte Körper ist derselbe, der zu der durch dieselbe Kongruenz definierten Untergruppe der Klassengruppe 1) von k gehört, er liefert also mit K_1 zusammen keinen relativzyklischen Körper in bezug auf k .

Damit ist gezeigt, daß es keinen unverzweigten relativzyklischen Körper in bezug auf k giebt, der K_1 enthält, und dadurch ist der aufgestellte Satz bewiesen.

§ 3.

Wir gehen jetzt dazu über, uns mit den unverzweigten relativ Abel'schen Körpern zu beschäftigen, deren Relativgrad eine Potenz von 2 ist, und machen in diesem Paragraphen zunächst die vereinfachende Annahme, daß die Klassenzahl des Grundkörpers k im weiteren Sinne gleich 1 und bei Zugrundelegung des engeren Aequivalenzbegriffes gleich 2 sei. Es sei ferner vorweg bemerkt, daß im folgenden überall dieselben Bezeichnungen angewandt werden, wie in meiner dritten Mitteilung über den Klassenkörper¹⁾.

Unter den s reellen Körpern, die unter den mit k konjugierten Körpern existieren, mögen p nach dem an der angegebenen Stelle aufgestellten Verfahren ausgewählt sein, und zwar sollen dies die Körper $k^{(z_1)}, \dots, k^{(z_p)}$ sein. Da in unserem Falle $s = p + 1$ ist, existiert noch ein weiterer reeller Körper unter den konjugierten von k , den wir mit $k^{(z_{p+1})}$ bezeichnen. Es möge nun $K = (k, \sqrt{\omega})$ der nach den Vorschriften der angegebenen Stelle konstruierte unverzweigte relativquadratische Körper in bezug auf k sein. Die Zahl a ist dann für den Körper K gleich Null, d. h. es existiert nur ein ambiger Komplex in K , der Hauptkomplex. Hieraus schließt man sofort, daß die Klassenzahl von K im weiteren Sinne ungerade ist²⁾. Wir wollen zeigen, daß die Klassenzahl von K auch bei Zugrundelegung des engeren Aequivalenzbegriffes ungerade ist.

Die konjugierte Zahl von ω in $k^{(z_{p+1})}$, die Zahl $\omega^{(z_{p+1})}$, ist negativ; ferner seien die konjugierten von ω in n_1 der Körper $k^{(z_1)}, \dots, k^{(z_p)}$, nämlich in $k^{(y_1)}, \dots, k^{(y_{n_1})}$ negativ und daher in $r = p - n_1$ Körpern positiv, nämlich in $k^{(x_1)}, \dots, k^{(x_r)}$. Es existieren dann unter den konjugierten von K im ganzen $2r$ reelle Körper, nämlich $(k^{(x_i)}, \sqrt{\omega^{(x_i)}})$ ($i = 1, 2, \dots, r$), von denen jeder doppelt zu zählen ist und die ich in analoger Bezeichnungsweise durch

$$K^{(x_1)}, K^{(x_1)}, \dots, K^{(x_r)}, K^{(x_r)}$$

1) Vgl. diese Nachrichten 1904, p. 174.

2) Vgl. Ph. Furtwängler, Abhandlungen der Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-physik. Kl. Neue Folge, Bd. II, No. 3, p. 61 oder Math. Ann. 58, p. 43.

wiedergebe. Ist nun H' die Klassenzahl von K im weiteren und H die Klassenzahl im engeren Sinne, so ist leicht nachzuweisen, daß $H' = H$ ist. Wir haben zu diesem Zweck nur zu zeigen, daß, wenn man die folgenden Vorzeichenreihen bildet:

$$1) \quad \text{sgn } H^{(x_1)}, \text{sgn } H^{(x_1)}, \dots, \text{sgn } H^{(x_r)}, \text{sgn } H^{(x_r)},$$

indem man H alle Einheiten aus K durchlaufen läßt, man alle möglichen Vorzeichenreihen, also 2^{2r} verschiedene, erhält.

Es folgt nun aus den Entwicklungen der zitierten Stelle, daß $v = v^* = m' - n_1$ ist, d. h. daß alle Einheiten ξ aus k , welche die Bedingungen:

$$2) \quad \left(\frac{\xi, \omega}{1^{(y_1)}} \right) = 1, \dots, \left(\frac{\xi, \omega}{1^{(y_{n_1})}} \right) = 1$$

erfüllen, Relativnormen von Einheiten aus K sind. Denken wir uns nun die Einheiten ε in k ebenfalls wie an der zitierten Stelle so gewählt, daß

$$3) \quad \varepsilon_{z_i}^{(z_i)} < 0, \varepsilon_{z_i}^{(z_j)} > 0 \quad \left(z_i, z_j = z_1, z_2, \dots, z_p \right),$$

so erfüllen alle Einheiten $\varepsilon_{x_1}, \dots, \varepsilon_{x_r}$ die Bedingungen 2) und sind daher Relativnormen von Einheiten aus K , nämlich

$$4) \quad \varepsilon_{x_i} = H'_{x_i} \cdot H''_{x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, r).$$

Da $\varepsilon_{x_i}^{(x_i)} < 0$, müssen $H'_{x_i}^{(x_i)}$ und $H''_{x_i}^{(x_i)}$ verschiedene Zeichen haben; die Bezeichnung sei so gewählt, daß $H'_{x_i}^{(x_i)}$ negativ ist. Ich betrachte nun das Einheitensystem:

$$5) \quad H_{x_1}^{u'_1} \cdot \varepsilon_{x_1}^{u''_1} \dots H_{x_r}^{u'_r} \cdot \varepsilon_{x_r}^{u''_r} \quad (u'_i, u''_i = 0, 1)$$

und zeige leicht, daß unter diesen nur eine total positive Einheit vorhanden ist, die erhalten wird, wenn man sämtliche Exponenten gleich Null setzt. Denn soll eine Einheit aus 5) total positiv sein, so muß auch ihre Relativnorm in bezug auf k total positiv sein und daraus folgt, daß dann notwendig $u'_1 = \dots u'_r = 0$ sein muß. Es könnte daher nur eine in 5) enthaltene Einheit von der Gestalt $\varepsilon_{x_1}^{u''_1} \dots \varepsilon_{x_r}^{u''_r}$ total positiv sein, was aber nach 3) nur möglich ist, wenn $u''_1 = \dots u''_r = 0$ ist. Läßt man daher H in 1) alle Einheiten des Systems 5) durchlaufen, so erhält man im ganzen 2^{2r} verschiedene Vorzeichenreihen, was wir beweisen wollten. Auf Grund des im Vorstehenden Bewiesenen können wir folgenden

Satz aussprechen, indem wir die Annahme über die Klassenzahl von k etwas weiter fassen, was ohne weiteres gestattet ist.

Satz 3: Es sei k ein Zahlkörper, dessen Klassenzahl im weiteren Sinne eine ungerade Zahl und bei Zugrundelegung des schärferen Aequivalenzbegriffes das Doppelte einer ungeraden Zahl ist. Es existiert dann in bezug auf k ein einziger unverzweigter relativ Abel'scher Zahlkörper K vom Relativgrad 2, dagegen keiner vom Relativgrad 4. Die Klassenzahl von K ist auch im engeren Sinne ungerade. Alle Ideale aus k , deren Quadrate in der Hauptklasse liegen, gehen daher in K in die Hauptklasse über.

§ 4.

Wir betrachten in diesem Paragraphen den Fall, daß die Klassenzahl h' des Grundkörpers k im weiteren Sinne gleich 1 ist und bei Benutzung der schärferen Aequivalenz gleich 4; die Klassengruppe ist dann keine zyklische, weil das Quadrat jeder Klasse die Hauptklasse im engeren Sinne ergibt. Daß wir h' gerade gleich 1 genommen haben, geschieht nur der einfachen Ausdrucksweise wegen, die Entwicklungen sind auch gültig, wenn h' eine beliebige ungerade Zahl ist. Es sei also das Klassensystem von k für den schärferen Aequivalenzbegriff:

$$1) \quad d_1^{x_1} d_2^{x_2} \quad (x = 0, 1).$$

Es existieren dann drei unverzweigte relativquadratische Körper in bezug auf k , von denen zwei unabhängig sind. Wir bezeichnen diese Körper mit

$$K_1 = (k, \sqrt{\omega_1}), \quad K_2 = (k, \sqrt{\omega_2}), \quad K_3 = (k, \sqrt{\omega_3}) = (k, \sqrt{\omega_1 \omega_2})$$

und nehmen an, daß K_1 zu der durch die Kongruenz $x_1 \equiv 0 (2)$ definierten Untergruppe des Klassensystems 1) gehöre. Entsprechend soll K_2 zu der Kongruenz $x_2 \equiv 0 (2)$ und K_3 zu $x_1 + x_2 \equiv 0 (2)$ gehören.

Es mögen nun unter den s reellen Körpern, die mit k konjugiert sind, $\rho = s - 2$ nach Vorschrift ausgewählt sein, die wir mit $k^{(z_1)}, \dots, k^{(z_\rho)}$ bezeichnen. Die beiden noch übrigen reellen Körper seien dann $k^{(z_{\rho+1})}, k^{(z_{\rho+2})}$. Ich nenne nun eine Zahl α aus k normiert, wenn die sämtlichen konjugierten $\alpha^{(z_1)}, \dots, \alpha^{(z_\rho)}$ positiv sind. Jede Zahl aus k kann, wie aus der Auswahl der Körper

$k^{(z_1)}, \dots k^{(z_p)}$ folgt, durch Multiplikation mit einer Einheit aus k normiert werden. Wir wollen uns nun weiter die Bezeichnung der Klassen d_1, d_2 so gewählt denken, daß, wenn δ_1 eine normierte Zahl aus d_1 bedeutet, $\delta_1^{(z_{p+1})} < 0$ und $\delta_1^{(z_{p+2})} > 0$ ist; entsprechend soll, wenn δ_2 eine normierte Zahl aus d_2 bedeutet, $\delta_2^{(z_{p+1})} > 0$ und $\delta_2^{(z_{p+2})} < 0$ sein.

Wir betrachten nun zunächst den Körper K_1 , der durch $\sqrt{\omega_1}$ erzeugt wird; es giebt dann nur in der Klasse d_1 Primideale, die in K_1 in das Produkt zweier Primideale zerfallen, aber nicht in den Klassen d_1 und $d_1 d_2$. Aus unseren Festsetzungen ergibt sich, daß $\omega_1^{(z_{p+1})} < 0$ und $\omega_1^{(z_{p+2})} > 0$ ist¹⁾. Aus den an der früher zitierten Stelle entwickelten Ungleichungen folgt dann $a = 0$, d. h. der einzige ambige Komplex in K_1 ist der Hauptkomplex; hieraus schließt man, daß die Klassenzahl von K_1 im weiteren Sinne ungerade ist.

Es mögen nun weiter unter den Zahlen

$$\omega_1^{(z_1)}, \dots \omega_1^{(z_p)}$$

die Zahlen

$$\omega_1^{(y_1)}, \dots \omega_1^{(y_{n_1})}$$

negativ und die $r = p - n_1$ Zahlen

$$\omega_1^{(x_1)}, \dots \omega_1^{(x_r)}$$

positiv sein.

Es gilt dann für K_1

$$v = v^* = m' - n_1,$$

d. h. alle Einheiten ξ , welche die Bedingungen:

$$2) \quad \left(\frac{\xi, \omega}{1^{(y_1)}} \right) = 1, \dots \left(\frac{\xi, \omega}{1^{(y_{n_1})}} \right) = 1$$

erfüllen, sind Relativnormen von Einheiten aus K_1 . Unter den konjugierten Körpern von K_1 sind folgende $2(r+1)$ reelle vorhanden:

1) Denn ist δ_2 eine Zahl aus d_2 , die Relativnorm einer Zahl aus K_1 ist, so können wir δ_2 normiert annehmen (vgl. meine dritte Mitteilung p. 188 u. 189) und daher $\delta_2^{(z_{p+2})} < 0$. Es folgt dann aus

$$\left(\frac{\delta_2, \omega_1}{1^{(z_{p+2})}} \right) = 1, \text{ daß } \omega_1^{(z_{p+2})} > 0 \text{ ist.}$$

$$3) \quad K_1^{(x_1)}, K_1^{(x_1)}, \dots, K_1^{(x_r)}, K_1^{(x_r)}, K_1^{(z_{p+2})}, K_1^{(z_{p+2})}$$

Um den Klassenzahlquotienten H_1/H'_1 (die Klassenzahl mit einem Strich oben beziehe sich immer auf den weiteren Aequivalenzbegriff) für K_1 zu ermitteln, haben wir deshalb festzustellen, wie viel verschiedene Vorzeichenreihen sich ergeben, wenn wir in:

$$4) \quad \begin{aligned} &\text{sgn } H^{(x_1)}, \text{sgn } H^{(x_1)}, \dots, \text{sgn } H^{(x_r)}, \text{sgn } H^{(x_r)}, \\ &\text{sgn } H^{(z_{p+2})}, \text{sgn } H^{(z_{p+2})} \end{aligned}$$

H alle Einheiten aus K_1 durchlaufen lassen. Wir denken uns zu diesem Zweck die Einheiten ε_{x_i} wieder wie im vorigen Paragraphen gewählt. Es sind dann alle Einheiten $\varepsilon_{x_1}, \dots, \varepsilon_{x_r}$ Relativnormen von Einheiten aus K_1 und es folgt dann in derselben Weise wie im vorigen Paragraphen, daß man, wenn man in 4) H alle Einheiten des Systems:

$$5) \quad H_{x_1}^{u'_1} \varepsilon_{x_1}^{u''_1} \dots H_{x_r}^{u'_r} \varepsilon_{x_r}^{u''_r} \quad (u'_i, u''_i = 0, 1)$$

durchlaufen läßt, sicher 2^{2r} verschiedene Vorzeichenreihen erhält. Daraus folgt, daß $H_1/H'_1 \leq 2^3$ ist.

Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden. Der erste Fall ist der, daß es noch eine Einheit E in K_1 giebt, die zu 5) hinzugefügt dies System derart erweitert, daß durch das erweiterte System 2^{2r+1} verschiedene Vorzeichenreihen in 4) erhalten werden. Es ist dann $H_1 \leq 2H'_1$; da andererseits $H_1 \geq 2H'_1$ ist, muß in diesem Falle $H_1 = 2H'_1$ sein. Die Klassenzahl von K_2 ist bei schärferer Aequivalenz daher jetzt das Doppelte einer ungeraden Zahl und es folgt deshalb aus dem vorigen Paragraphen, daß nur ein einziger unverzweigter relativquadratischer Körper in bezug auf K_1 existiert, das ist der Körper (K_1, K_2) . Gleichzeitig folgt, daß alle Klassen aus k in K_1 in die Hauptklasse im engeren Sinne übergehen.

Zweitens ist der Fall zu erörtern, daß es eine Einheit von der Art E nicht giebt, daß also alle überhaupt durch 4) dargestellten Vorzeichenreihen erhalten werden, wenn man H in 4) alle Einheiten des Systems 5) durchlaufen läßt. Es zeigt sich, daß in diesem Falle nicht alle Klassen aus k in K_1 in die Hauptklasse übergehen können. Es sei nämlich δ_2 eine normierte Zahl aus der Klasse d_2 ; δ_2 kann dann in K_1 nicht in der Hauptklasse liegen. Denn sollte dies der Fall sein, so müßte man eine Einheit H^* in K_1 angeben können, so daß $H^* \delta_2$ in K_1 total positiv wäre. Da

das System 5) alle möglichen Vorzeichenreihen 4) erschöpft, können wir H^* als eine Einheit des Systems 5) annehmen:

$$H^* = H_{x_1}^{u'_1} \varepsilon_{x_1}^{u''_1} \dots H_{x_r}^{u'_r} \varepsilon_{x_r}^{u''_r}.$$

Wenn $H^* \delta_2$ in K_1 total positiv ist, so muß auch die Relativnorm in k total positiv sein, daraus schließt man:

$$u'_1 = \dots u'_r = 0.$$

Da ferner δ_2 in k normiert sein sollte, also $\delta_2^{(x_1)}, \dots, \delta_2^{(x_r)}$ positiv sind, folgt dann weiter $u''_1 = \dots u''_r = 0$. Es müßte also δ_2 selbst in K_1 total positiv, folglich $\delta_2^{(z_{p+2})} > 0$ sein, was unserer Festsetzung über die Klassen d_1, d_2 widerspricht. Das Klassensystem von K_1 ist demnach in dem jetzigen Falle in der Gestalt:

$$6) \quad D_2^{w_1} d_2^{w_2} \quad (w = 0, 1)$$

darstellbar und es ist, wenn wir die Substitution $\sqrt{\omega_1} | - \sqrt{\omega_1}$ mit S_1 bezeichnen:

$$7) \quad d_2 \sim D_2^{S_1+1} \sim D_2^{S_1-1}$$

im engeren Sinne. Daraus folgt, daß zu der durch die Kongruenz $w_2 \equiv 0 \pmod{2}$ definierten Untergruppe von 6) kein unverzweigter Körper gehören kann, der relativ Abel'sch in bezug auf k wäre. Denn da die genannte Untergruppe, wie aus 7) folgt, gegenüber S_1 nicht invariant ist, ist der zugehörige Körper nicht einmal ein relativ Galois'scher in bezug auf k . Es giebt also sicher außer (K_1, K_2) keinen unverzweigten relativ Abel'schen Körper vom Relativgrad 4 in bezug auf k , der K_1 als Unterkörper enthält.

Da für den Körper K_2 genau dasselbe gilt wie für K_1 , erübrigt nur noch die Behandlung des Körpers K_3 . Die beiden Zahlen $\omega_3^{(z_{p+1})}, \omega_3^{(z_{p+2})}$ sind beide negativ; es folgt deshalb aus meiner früheren Mitteilung, daß $a \leq 1$ ist. Wir haben zunächst nachzuweisen, daß wieder $a = 0$ ist, d. h. daß auch in K_3 nur der Hauptkomplex existiert.

Es mögen unter den Zahlen $\omega_3^{(z_1)}, \dots, \omega_3^{(z_r)}$ die folgenden

$$\omega_3^{(y_1)}, \dots, \omega_3^{(y_{n_1})} \text{ negativ und}$$

$$\omega_3^{(x_1)}, \dots, \omega_3^{(x_r)} \text{ positiv sein.}$$

Es sei ferner α die Relativnorm einer Zahl aus K_3 , die in k nicht in der Hauptklasse liegt, und es seien unter den Zahlen

$\alpha^{(z_1)}, \dots, \alpha^{(z_p)}$ die folgenden: $\alpha^{(v_1)}, \dots, \alpha^{(v_r)}$ negativ. Es sind dann alle Indizes v von allen Indizes y verschieden, weil $\left(\frac{\alpha, \omega_s}{1^{(y_i)}}\right) = 1$ sein muß, da α die Relativnorm einer Zahl aus K_s ist. Setzt man nun

$$\varepsilon = \varepsilon_{v_1} \varepsilon_{v_2} \dots \varepsilon_{v_r},$$

so ist $\varepsilon\alpha$ eine normierte Zahl in k und daher $(\varepsilon\alpha)^{(z_{r+1})}$ oder $(\varepsilon\alpha)^{(z_{r+2})}$ negativ. Ist etwa die erste Zahl negativ, so ergibt sich

$$\left(\frac{\varepsilon\alpha, \omega_s}{1^{(z_{r+1})}}\right) = -1;$$

folglich, da

$$\left(\frac{\alpha, \omega_s}{1^{(z_{p+1})}}\right) = +1 \text{ ist,}$$

$$9) \quad \left(\frac{\varepsilon, \omega_s}{1^{(z_{p+1})}}\right) = -1,$$

d. h. ε ist nicht die Relativnorm einer Zahl aus K_s . Andererseits genügt aber ε , wie aus 8) folgt, den Bedingungen:

$$\left(\frac{\varepsilon, \omega_s}{1^{(y_1)}}\right) = 1, \dots, \left(\frac{\varepsilon, \omega_s}{1^{(y_{n_1})}}\right) = 1.$$

Es ist daher

$$v < m' - n_1.$$

Da ferner

$$v \geq a + m' - n_1 - 1,$$

folgt für unseren Fall:

$$10) \quad a = 0, \quad v = v^* = m' - n_1 - 1.$$

Es ist daher die Klassenzahl von K_s im weiteren Sinne ungerade.

Die reellen Körper unter den konjugierten von K_s sind nun:

$$K_s^{(x_1)}, K_s^{(x_2)}, \dots, K_s^{(x_r)}, K_s^{(x_r)},$$

also im ganzen $2r$. Da $v^* = m' - n_1 - 1$ ist, so folgt, daß unter den durch die Einheiten $\varepsilon_{x_1}, \dots, \varepsilon_{x_r}$ definierten Einheitenverbänden 2^{r-1} sind, die Relativnormen von Einheiten aus K_s sind. Daraus schließt man in analoger Weise wie oben, daß durch

$$\text{sgn } H^{(x_1)}, \text{sgn } H^{(x_2)}, \dots, \text{sgn } H^{(x_r)}, \text{sgn } H^{(x_r)}$$

im ganzen 2^{2r-1} verschiedene Vorzeichenreihen dargestellt werden, wenn man H alle Einheiten aus K_s durchlaufen läßt. Es ist des-

halb die Klassenzahl $H_3 = 2H'_3$, also das Doppelte einer ungeraden Zahl. Daraus folgt wieder, daß der Körper (K_1, K_2) der einzige unverzweigte relativ Abel'sche Körper vom Relativgrad 4 in bezug auf k ist, der K_3 enthält. Gleichzeitig ergibt sich, daß für den Körper K_1 von den beiden oben betrachteten Fällen immer der erste eintreten muß, was man auch durch gruppentheoretische Betrachtungen zeigen kann.

Auf Grund des im Vorstehenden Bewiesenen können wir zum Schluß folgenden Satz aussprechen:

Satz 4: Es sei k ein Zahlkörper, dessen Klassenzahl im weiteren Sinne eine ungerade Zahl und bei Zugrundelegung des schärferen Äquivalenzbegriffes das Vierfache einer ungeraden Zahl ist. Es existiert dann in bezug auf k ein einziger unverzweigter relativ Abel'scher Körper vom Relativgrad 4, dagegen keiner vom Relativgrad 8. In diesem Körper befriedigen alle Ideale j aus k auch bei Zugrundelegung des schärferen Äquivalenzbegriffes eine Äquivalenz

$$j^q \sim 1,$$

wo q eine ungerade Zahl ist.

Numerische Uebersicht der am Samoa-Observatorium im Jahre 1905 registrierten Fern- und Naherdbeben.

Von

F. Linke.

Vorgelegt in der Sitzung vom 27. October 1906 von Herrn H. Wagner.

Das im Samoa-Observatorium aufgestellte Wiechert'sche Pendel von 1000 kg Masse registrierte im Jahre 1905 440 Erdbeben, von denen 338 aus einer Entfernung unter 1000 Kilometern stammten (Nahbeben) und 102 fernere Herde hatten (Fernbeben).

Die Verteilung auf die Jahreszeiten ist folgende:

Monate	Nahbeben	Fernbeben
Januar	18	7
Februar	21	11
März	14*	8
April	27	10
Mai	30	4
Juni	28	15
Juli	50	9
August	54	4
September	28	11
Oktober	32	8
November	17	6
Dezember	19	9
Jahr	338	102

Während in den Fernerdbeben keine jährliche Periode zu erkennen ist, tritt sie unter den Nahbeben überraschend deutlich hervor. Das hervorspringende Maximum im Juli und August ist zwar hauptsächlich auf Rechnung eines Erdbebenschwarmes zu setzen, der dem am 1. oder 2. August erfolgten Ausbruch eines

Vulkans in Sawaii vorausging und ihn begleitete. Immerhin ist die jährliche Periode, die den Erfahrungen in andern Erdteilen entspricht, unverkennbar.

Die Verteilung auf die Jahreszeiten giebt folgende in Prozenten der Gesamtzahl ausgedrückten Zahlen:

Vierteljahr	Nahbeben	Fernbeben
Februar-März-April	18.3 %	28.5 %
Mai-Juni-Juli	32.0	27.5
August-September-Oktober	33.7	22.5
November-Dezember-Januar	16.0	21.5
Mai bis Oktober (Winter)	65.7	50.0
November bis April (Sommer)	34.3	50.0

Ich konnte es mir nicht versagen, innerhalb des Monats eine Auszählung nach den Mondphasen vorzunehmen, indem stets die Erdbeben am Tage der betreffenden Phase mit drei Tage vor- und nachher zusammen genommen wurden, und finde folgende merkwürdigen monatlichen Perioden:

Monatliche Periode der Nahbeben.

Monat	Neumond	Erstes Viertel	Vollmond	Letztes Viertel	Neumond
Januar	4 (8)	2	2	5	
Februar	16	1	4	1	
März	4	3	1	6	
April	13	5	7	2	
Mai	6	5	8	8	
Juni	12	2	7	8	
Juli	5	3	9	23*	24*
August		9*	19*	9	7
September		9	6	4	9
Oktober		3	7	9	8
November		9	2	3	6
Dezember		4	4	6	2 (5)
Jahr	(60)	55	76	84	56 + 60 = 116
Prozent d. Gesamtzahl:	16.6 %	23.0 %	25.4 %	35.0 %	

Bemerkung: Da das Jahr 1905 13 Neumonde hatte, wurde vom ersten und letzten nur die Hälfte der registrierten Erdbeben zur Berechnung herbeigezogen.

Die mit einem Stern * bezeichneten Zahlen enthalten den

Erdbebenschwarm in sich. Läßt man sie aus, so ergibt sich die monatliche Periode:

Erstes Viertel 18.0 %

Vollmond 22.3 %

Letztes Viertel 23.8 %

Neumond 35.9 %.

Erstes + letztes Viertel 41,8 %

Vollmond + Neumond 58,2 %.

Monatliche Periode der Fernerdbeben.

Monat	Neumond	Erstes Viertel	Vollmond	Letztes Viertel	Neumond
Januar	1 (2)	1	2	2	
Februar	1	3	5	2	
März	2	1	4	1	
April	2	0	2	6	
Mai	1	2	1	0	
Juni	4	2	3	2	
Juli	6	3	2	2	0
August		1	2	1	0
September		3	5	1	2
Oktober		2	4	2	0
November		4	0	1	1
Dezember		1	3	3	1 (2)
Jahr	(17)	23	33	23	4+17 = 21
(Zugleich % der Gesamtzahl)					

Erstes + letztes Viertel 46 %

Vollmond + Neumond 54 %.

Erstes und letztes Viertel zusammen genommen ergeben sowohl bei Nahbeben wie bei Fernbeben einen geringeren Prozentsatz als Vollmond und Neumond zusammen genommen. Diese monatlichen Perioden können kaum auf Zufall beruhen, da sie sich auch für beliebige Teile des Jahres ergeben.

Es scheint, daß die Erdbeben in dieser Gegend ein Maximum um Neumond haben, wie auch der Vulkanausbruch in Sawaii auf Neumond fiel. Hiergegen zeigen die aus weiter Ferne hier noch registrierten Erdbeben ein Maximum um Vollmond. Es liegt nahe die Ursache dieses Unterschiedes in dem Umstande zu suchen, daß die Erdbeben in unserm Teile der Südsee meist

vulkanischen Ursprungs, während die auf der ganzen Erde registrierten großen Erdbeben tektonische sind, aber es ist zu bedenken, daß jedenfalls für die durch die Gravitation bewirkten Deformationen der Erde Neumond und Vollmond sich gleich verhalten.

Eine genauere Bearbeitung der Nahbeben wird später unternommen werden; über die Fernerdbeben liegen regelmäßige Berichte vor, die vom Geophysikalischen Institute in Göttingen versandt werden.

Apia, den 20. März 1906.

Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen.

(Fünfte Mitteilung.)

Von

David Hilbert.

Vorgelegt in der Sitzung vom 28. Juli 1906.

In dieser Mitteilung will ich die in meiner vierten Mitteilung entwickelte Theorie der linearen, der quadratischen und bilinearen Formen mit unendlichvielen Variabeln auf die Theorie der linearen Integralgleichungen anwenden. Es werden durch dieses neue einfachere und durchsichtigere Verfahren nicht nur alle bekannten Resultate über Integralgleichungen wiedergewonnen werden, sondern es gelingt auch, die Theorie der Integralgleichungen wesentlich auszudehnen und zu vervollkommen. — Weiterhin entsteht dann die Aufgabe, die Methode der unendlichvielen Variabeln direkt ohne Vermittelung der Integralgleichungen in die Theorie der Differentialgleichungen einzuführen.

XIII.

Die Integralgleichung mit unsymmetrischem Kern.

In meiner vierten Mitteilung (S. 200) habe ich den Begriff „vollstetig“ für eine Funktion der unendlichvielen Variabeln x_1, x_2, \dots definiert; ich will nunmehr an Stelle von „vollstetig“ kurz das Wort „stetig“ gebrauchen¹⁾: wir nennen somit fortan eine Funktion $F(x_1, x_2, \dots)$ der unendlichvielen Variabeln x_1, x_2, \dots für ein bestimmtes Wertsystem derselben *stetig*, wenn die Werte von $F(x_1 + \varepsilon_1, x_2 + \varepsilon_2, \dots)$ gegen den Wert $F(x_1, x_2, \dots)$ konvergieren, wie man auch immer $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ für sich zu Null werden läßt, d. h.

1) An Stelle der auf S. 177 meiner vierten Mitteilung erklärten Bezeichnung „stetig“ sind alsdann die Worte „beschränkt stetig“ zu gebrauchen.

wenn

$$\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 0, \dots \quad \bigvee_{h=1}^{\infty} F(x_1 + \varepsilon_1, x_2 + \varepsilon_2, \dots) = F(x_1, x_2, \dots)$$

wird, sobald man $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ irgend solche Wertsysteme $\varepsilon_1^{(h)}, \varepsilon_2^{(h)}, \dots$ durchlaufen läßt, daß einzeln

$$\bigvee_{h=1}^{\infty} \varepsilon_1^{(h)} = 0, \quad \bigvee_{h=1}^{\infty} \varepsilon_2^{(h)} = 0, \quad \dots$$

ist; dabei sind die Variablen stets an die Ungleichung

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots \leq 1$$

gebunden.

Wenn eine Funktion für jedes dieser Ungleichung genügende Wertsystem der Variablen stetig ist, so heiße sie schlechthin *stetig*. Eine solche Funktion bleibt, wie man unmittelbar durch das bei endlicher Variabelnzahl angewandte Verfahren erkennt, für alle Werte der Variablen absolut genommen unterhalb einer endlichen Grenze und besitzt stets ein Maximum.

Wenn wir in der Funktion F den Variablen x_{n+1}, x_{n+2}, \dots sämtlich den Wert 0 erteilen, so heiße die so entstehende Funktion der n Variablen x_1, \dots, x_n der n^{te} Abschnitt von F ; derselbe werde mit $[F]_n$ oder mit F_n bezeichnet.

Ist F eine stetige Funktion von x_1, x_2, \dots , so konvergiert das Maximum von

$$|F - F_n|$$

mit unendlichwachsendem n gewiß gegen Null. Im entgegengesetzten Falle nämlich müßte es unendlichviele Wertsysteme

$$a_1^{(n)}, a_2^{(n)}, \dots$$

geben, so daß die Differenz

$$(1) \quad |F(a^{(n)}) - F_n(a^{(n)})|$$

für alle n oberhalb einer von Null verschiedenen positiven Größe ausfällt. Wählen wir aus jenen Wertsystemen nach einem in meiner vierten Mitteilung oft angewandten Verfahren solche unendlichvielen Wertsysteme

$$b_1^{(n)} = a_1^{(n)}, \quad b_2^{(n)} = a_2^{(n)}, \quad \dots$$

aus, daß

$$\bigvee_{h=1}^{\infty} b_1^{(h)} = b_1, \quad \bigvee_{h=1}^{\infty} b_2^{(h)} = b_2, \quad \dots$$

existiert, wo b_1, b_2, \dots gewisse Werte bedeuten, so ist wegen der Stetigkeit der Funktion F

$$(2) \quad \bigvee_{h=1}^{\infty} F(b^{(h)}) = F(b).$$

Setzen wir nun allgemein

$$\begin{aligned} c_p^{(n)} &= b_p^{(n)}, & p \leq n_h \\ c_p^{(n)} &= 0 & p > n_h \end{aligned}$$

so ist

$$\sum_{h=\infty} L c_1^{(h)} = b_1, \quad \sum_{h=\infty} L c_2^{(h)} = b_2, \quad \dots$$

und folglich auch

$$(3) \quad \sum_{h=\infty} L F(c^{(h)}) = \sum_{h=\infty} L F_n(b^{(h)}) = F(b);$$

die Grenzgleichungen (2), (3) widersprechen aber der obigen Annahme, wonach (1) stets oberhalb einer von Null verschiedenen positiven Größe ausfallen sollte.

Aus der eben bewiesenen Tatsache, daß das Maximum von $|F - F_n|$ mit unendlichwachsendem n gegen Null konvergiert, folgern wir leicht folgende Sätze:

1. Die Abschnitte $F_n(x)$ einer stetigen Funktion $F(x)$ konvergieren *gleichmäßig* für alle x_1, x_2, \dots gegen $F(x)$.

2. Ist $F(x_1, x_2, \dots)$ eine stetige Funktion von x_1, x_2, \dots und werden $x_1(\xi), x_2(\xi), \dots$ solche stetige Funktionen der endlichvielen oder unendlichvielen Variablen ξ_1, ξ_2, \dots , daß stets

$$(x_1(\xi))^2 + (x_2(\xi))^2 + \dots \leq 1$$

ausfällt, so geht F in eine stetige Funktion der neuen Variablen über. Wird allgemein

$$F(x_1(\xi), x_2(\xi), \dots) = F(x(\xi)),$$

$$F_n(x_1(\xi), \dots, x_n(\xi)) = F_n(x(\xi))$$

gesetzt, so konvergiert die Funktionenreihe

$$F_1(x(\xi)), F_2(x(\xi)), \dots$$

gleichmäßig für alle ξ gegen $F(x(\xi))$.

3. Ist insbesondere eine stetige Linearform

$$L(x) = l_1 x_1 + l_2 x_2 + \dots$$

vorgelegt, so ist der n^{te} Abschnitt nichts anderes als die Summe der n ersten Glieder der unendlichen Reihe rechter Hand. Nach Satz 1 konvergiert diese Summe mit wachsendem n *gleichmäßig* für alle x_1, x_2, \dots gegen $L(x)$. Die Konvergenz jener unendlichen Reihe ist zugleich eine absolute; denn wenn wir die Variablen x_1, x_2, \dots in irgend einer anderen Anordnung mit x'_1, x'_2, \dots bezeichnen, so müssen nach Satz 1, da $L(x)$ in eine stetige Funktion von x'_1, x'_2, \dots übergeht, die dieser neuen Benennung entsprechend gebildeten Abschnitte der Funktion $L(x)$ d. h. die Summen der

n ersten Glieder der entsprechend umgeordneten unendlichen Reihe ebenfalls gegen den Wert $L(x)$ konvergieren. Ebenso lehrt Satz 2, daß, wenn wir an Stelle von x_1, x_2, \dots stetige Funktionen von endlichvielen oder unendlichvielen Variablen ξ_1, ξ_2, \dots setzen, die der Bedingung

$$(x_1(\xi))^2 + (x_2(\xi))^2 + \dots \leq 1$$

genügen, die Reihe

$$L(x(\xi)) = l_1 x_1(\xi) + l_2 x_2(\xi) + \dots$$

gleichmäßig und absolut konvergiert. Wegen des linearen und homogenen Charakters von $L(x)$ kann jene Bedingung auch durch die Bedingung

$$(x_1(\xi))^2 + (x_2(\xi))^2 + \dots \leq M$$

ersetzt werden, wenn M irgend eine von den Variablen ξ_1, ξ_2, \dots unabhängige Größe bedeutet.

Die in Satz 3 aufgestellten Behauptungen sind auch leicht direkt beweisbar.

Als Bindeglied und zur Vermittelung zwischen der Theorie der Funktionen und Gleichungen mit unendlichvielen Variablen, wie ich sie in meiner vierten Mitteilung entwickelt habe, und andererseits der Theorie der Integralgleichungen, die doch Relationen für Funktionen einer Variablen s ausdrücken, bedarf es irgend eines Systems von unendlichvielen stetigen Funktionen

$$\Phi_1(s), \Phi_2(s), \dots$$

der Variablen s , die im Intervalle $s = a$ bis $s = b$ die folgenden Eigenschaften erfüllen:

I. die sogenannte *Orthogonalitäts-Eigenschaft*:

$$(4) \quad \int_a^b \Phi_p(s) \Phi_q(s) ds = 0, \quad (p \neq q)$$

$$\int_a^b (\Phi_p(s))^2 ds = 1.$$

II. die *Vollständigkeits-Relation*, die darin besteht, daß identisch für jedes Paar stetiger Funktionen $u(s), v(s)$ der Variablen s

$$\int_a^b u(s) v(s) ds = \int_a^b u(s) \Phi_1(s) ds \int_a^b v(s) \Phi_1(s) ds$$

$$+ \int_a^b u(s) \Phi_2(s) ds \int_a^b v(s) \Phi_2(s) ds + \dots$$

wird.

Wir bezeichnen ein solches System von Funktionen $\Phi_1(s)$, $\Phi_2(s)$, ... als ein *orthogonales vollständiges Funktionensystem* für das Intervall $s = a$ bis $s = b$.

Ist $u(s)$ irgend eine im Intervall $s = a$ bis $s = b$ stetige Funktion von s , so mögen die Integrale

$$\int_a^b u(s) \Phi_1(s) ds, \int_a^b u(s) \Phi_2(s) ds, \dots$$

die *Fourier-Koeffizienten* der Funktion $u(s)$ in Bezug auf das orthogonale vollständige Funktionensystem $\Phi_1(s)$, $\Phi_2(s)$, ... heißen und kurz bez. mit

$$\{u(*)\}_1, \{u(*)\}_2, \dots$$

bezeichnet werden, so daß allgemein

$$\{u(*)\}_p = \int_a^b u(s) \Phi_p(s) ds, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

ist. Bei Benutzung dieser Bezeichnungsweise nimmt die obige Vollständigkeits-Relation die Gestalt an:

$$(5) \quad \int_a^b u(s) v(s) ds = \{u(*)\}_1 \{v(*)\}_1 + \{u(*)\}_2 \{v(*)\}_2 + \dots$$

Um für ein gegebenes Intervall $s = a$ bis $s = b$ ein orthogonales vollständiges Funktionensystem zu konstruieren, bestimme man zunächst irgend ein System von stetigen Funktionen

$$P_1(s), P_2(s), \dots$$

die die Eigenschaft besitzen, daß für eine endliche Anzahl von ihnen niemals eine lineare Relation mit konstanten Koeffizienten besteht, und die überdies von der Art sind, daß, wenn $u(s)$ irgend eine stetige Funktion von s , und ε eine beliebig kleine positive Größe bedeutet, allemal eine endliche Anzahl von Konstanten c_1, c_2, \dots, c_n gefunden werden kann, für die

$$(6) \quad \int_a^b (u(s) - c_1 P_1(s) - c_2 P_2(s) - \dots - c_n P_n(s))^2 ds < \varepsilon$$

ausfällt. Wie man sieht, bildet beispielsweise das System aller ganzen Potenzen von s

$$P_1(s) = 1, \quad P_2(s) = s, \quad P_3(s) = s^2, \quad \dots$$

ein Funktionensystem von der verlangten Art.

Wir setzen

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \gamma_1 P_1, \\ \Phi_2 &= \gamma_2 P_2 + \gamma'_1 \Phi_1, \\ \Phi_3 &= \gamma_3 P_3 + \gamma'_2 \Phi_1 + \gamma''_1 \Phi_2, \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}$$

und können dann, wie leicht ersichtlich, der Reihe nach die Konstanten $\gamma_1; \gamma_2, \gamma'_2; \gamma_3, \gamma'_3, \gamma''_3; \dots$ so bestimmen, daß die Funktionen $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$ den Orthogonalitäts-Relationen (4) sämtlich Genüge leisten¹⁾. Die so konstruierten Funktionen Φ_1, Φ_2, \dots erfüllen alsdann auch die Vollständigkeits-Relation (5).

Um dies einzusehen, bedenken wir zunächst, daß wenn $u(s)$ eine stetige Funktion von s ist, die Summe der Quadrate aller Fourier-Koeffizienten von $u(s)$ konvergiert und den Wert des Integrals

$$\int_a^b (u(s))^2 ds$$

niemals übersteigen kann. In der Tat ist für eine beliebige ganze Zahl n gewiß

$$\int_a^b (u(s) - \{u(*)\}_1 \Phi_1(s) - \dots - \{u(*)\}_n \Phi_n(s))^2 ds \geq 0$$

und mithin, wie die Rechnung lehrt,

$$\{u(*)\}_1^2 + \dots + \{u(*)\}_n^2 \leq \int_a^b (u(s))^2 ds;$$

also auch

$$\{u(*)\}_1^2 + \{u(*)\}_2^2 + \dots \leq \int_a^b (u(s))^2 ds.$$

Wir zeigen sodann, daß genau

$$(7) \quad \{u(*)\}_1^2 + \{u(*)\}_2^2 + \dots = \int_a^b (u(s))^2 ds$$

ausfällt. Wäre nämlich im Gegenteil

$$\{u(*)\}_1^2 + \{u(*)\}_2^2 + \dots < \int_a^b (u(s))^2 ds$$

d. h.

$$(8) \quad \varepsilon = \int_a^b (u(s))^2 ds - \{u(*)\}_1^2 - \{u(*)\}_2^2 - \dots > 0,$$

so denken wir uns zu $u(s)$ und ε in (6) die Koeffizienten c_1, \dots, c_m bestimmt; setzen wir

$$(9) \quad u'(s) = c_1 P_1(s) + \dots + c_m P_m(s) = c'_1 \Phi_1(s) + \dots + c'_m \Phi_m(s),$$

¹⁾ Vgl. hiermit E. Schmidt, Entwicklung willkürlicher Funktionen etc., Inaugural-Dissertation (Göttingen 1905), § 3.

wo c'_1, \dots, c'_m ebenfalls gewisse Konstanten bedeuten, so fällt

$$(10) \quad \int_a^b (u(s) - u'(s))^2 ds < \varepsilon$$

aus. Andererseits ergibt sich mit Rücksicht auf (9) und (8)

$$\begin{aligned} \int_a^b (u(s) - u'(s))^2 ds &= \int_a^b (u(s) - c'_1 \Phi_1(s) - \dots - c'_m \Phi_m(s))^2 ds \\ &= \int_a^b u(s)^2 ds - 2c'_1 \{u(*)\}_1 - \dots - 2c'_m \{u(*)\}_m + c'^2_1 + \dots + c'^2_m \\ &= \varepsilon + \{u(*)\}_1^2 + \{u(*)\}_2^2 + \dots - 2c'_1 \{u(*)\}_1 - \dots - 2c'_m \{u(*)\}_m + c'^2_1 + \dots + c'^2_m \\ &= \varepsilon + (\{u(*)\}_1 - c'_1)^2 + \dots + (\{u(*)\}_m - c'_m)^2 + \{u(*)\}_{m+1}^2 + \{u(*)\}_{m+2}^2 + \dots \end{aligned}$$

und folglich

$$\int_a^b (u(s) - u'(s))^2 ds \geq \varepsilon,$$

was der Ungleichung (10) widerspricht.

Damit ist die Gleichung (7) bewiesen und aus dieser folgt, wenn wir einmal für $u(s)$ die Summe und dann die Differenz irgend zweier stetiger Funktionen nehmen und die erhaltenen Gleichungen subtrahieren, auch die allgemeine Vollständigkeits-Relation (5).

Es sei noch erwähnt, daß man in analoger Weise auch für beliebige Intervallsysteme, ferner für mehrere unabhängige Variable und auf einer beliebiger Fläche ein vollständiges orthogonales Funktionensystem konstruieren kann.

Wir zeigen zunächst, wie die Fredholmschen Sätze¹⁾ über die Lösung der Integralgleichungen mit unsymmetrischem Kern aus der in der vierten Mitteilung von mir entwickelten Theorie der linearen Gleichungen mit unendlichvielen Unbekannten folgen.

Es sei die Integralgleichung zweiter Art

$$(11) \quad f(s) = \varphi(s) + \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt$$

vorgelegt; in derselben bedeute der Kern $K(s, t)$ eine stetige nicht notwendig symmetrische Funktion von s, t und $f(s)$ sei ebenfalls als eine stetige Funktion gegeben; $f(s)$ möge überdies nicht identisch für alle Werte der Variablen Null sein; $\varphi(s)$ ist die zu bestimmende Funktion. Wir bilden die Fourier-Koeffizienten von $K(s, t)$ als einer Funktion von t und alsdann die Fourier-Koeffi-

1) Sur une classe d'équations fonctionnelles. Acta mathematica Bd. 27. (1903.)

zienten der so entstandenen Funktion von s , wie folgt:

$$k_q(s) = \{K(s, *)\}_q = \int_a^b K(s, t) \Phi_q(t) dt,$$

$$a_{pq} = \{k_q(*)\}_p = \int_a^b \int_a^b K(s, t) \Phi_p(s) \Phi_q(t) ds dt.$$

Setzen wir in der Vollständigkeits-Relation (5), indem wir t als Integrationsvariable nehmen

$$u(t) = v(t) = K(s, t)$$

ein, so finden wir

$$(12) \quad \int_a^b (K(s, t))^2 dt = (k_1(s))^2 + (k_2(s))^2 + \dots$$

Setzen wir andererseits in (5)

$$u(s) = v(s) = k_q(s),$$

so ergibt sich

$$\int_a^b (k_q(s))^2 ds = a_{1q}^2 + a_{2q}^2 + \dots$$

Aus (12) entnehmen wir die Ungleichung

$$(k_1(s))^2 + \dots + (k_m(s))^2 \leq \int_a^b (K(s, t))^2 dt;$$

mithin folgt aus der zuletzt gefundenen Gleichung für jedes m

$$\sum_{\substack{p=1, 2, \dots \\ q=1, \dots, m}} a_{pq}^2 \leq \int_a^b \int_a^b (K(s, t))^2 ds dt$$

und daher ist auch

$$\sum_{(p, q=1, 2, \dots)} a_{pq}^2 \leq \int_a^b \int_a^b (K(s, t))^2 ds dt.$$

Diese Ungleichung lehrt mit Rücksicht auf eine Bemerkung meiner vierten Mitteilung (S. 218), daß die mit den Größen a_{pq} als Koeffizienten gebildete Bilinearform

$$A(x, y) = \sum_{(p, q)} a_{pq} x_p y_q$$

gewiß stetig in den unendlichvielen Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$ ist. Setzen wir endlich noch

$$a_p = \{f(*)\}_p = \int_a^b f(s) \Phi_p(s) ds,$$

so wird

$$\int_a^b (f(s))^2 ds = a_1^2 + a_2^2 + \dots$$

Wegen der Stetigkeit der Bilinearform $A(x, y)$ und der eben bewiesenen Endlichkeit der Quadratsumme der a_1, a_2, \dots , ist die Anwendung des Satzes X (S. 219) meiner vierten Mitteilung auf jene Bilinearform $A(x, y)$ und dieses Größensystem a_1, a_2, \dots gestattet: es sei — dem ersten Falle des Satzes X entsprechend —

$$x_1 = a_1, \quad x_2 = a_2, \quad \dots$$

ein Lösungssystem der Gleichungen (93) (S. 219) daselbst, d. h. es sei

$$(13) \quad \alpha_p + a_{p1} \alpha_1 + a_{p2} \alpha_2 + \dots = a_p, \quad (p = 1, 2, \dots).$$

Wegen der Endlichkeit der Quadratsumme der $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ stellt die Linearform

$$(14) \quad \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots$$

eine stetige Funktion der unendlichvielen Variabeln x_1, x_2, \dots dar. Bezeichnen wir mit M eine endliche obere Grenze für die Werte des Integrales

$$\int_a^b (K(s, t))^2 dt$$

als Funktion von s , so sind wegen (12)

$$k_1(s), k_2(s), \dots$$

eine unendliche Reihe stetiger Funktionen von s , deren Quadratsumme den Wert M nicht übersteigt. Setzen wir daher diese Funktionen in die Linearform (14) an Stelle der Variabeln x_1, x_2, \dots ein, so wird dieselbe nach dem zu Anfang dieses Abschnittes XIII bewiesenen Satze 3 (S. 441) eine stetige Funktion von s : wir setzen

$$(15) \quad \alpha(s) = \alpha_1 k_1(s) + \alpha_2 k_2(s) + \dots$$

Hier konvergiert nach Satz 3 (S. 441) die Reihe rechter Hand gleichmäßig für alle s ; multiplizieren wir demnach (15) mit $\Phi_p(s)$ und integrieren nach s zwischen den Grenzen $s = a$ und $s = b$, so erhalten wir

$$\int_a^b \Phi_p(s) \alpha(s) ds = \alpha_1 a_{p1} + \alpha_2 a_{p2} + \dots$$

und wegen (13)

$$\alpha_p + \int_a^b \Phi_p(s) \alpha(s) ds = a_p$$

oder, wenn

$$(16) \quad \varphi(s) = f(s) - \alpha(s)$$

gesetzt wird,

$$\alpha_p = \{f(*)\}_p - \{\alpha(*)\}_p = \{\varphi(*)\}_p$$

d. h. die Lösungen $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ unserer linearen Gleichungen ergeben sich als die Fourier-Koeffizienten einer in s stetigen Funktion $\varphi(s)$.

Nunmehr folgt unmittelbar, daß $\varphi(s)$ eine Lösung der ursprünglich vorgelegten Integralgleichung (11) ist. In der Tat, setzen wir in der Vollständigkeitsrelation (5), indem wir t als Integrationsvariable nehmen,

$$u(t) = \varphi(t), \quad v(t) = K(s, t),$$

so ergibt sich aus denselben

$$(17) \quad \int_a^b \varphi(t) K(s, t) dt = \alpha_1 k_1(s) + \alpha_2 k_2(s) + \dots$$

d. h. wegen (15) und (16)

$$(18) \quad \int_a^b \varphi(t) K(s, t) dt = f(s) - \varphi(s).$$

Umgekehrt, wenn $\varphi(s)$ irgend eine in s stetige Lösung der Integralgleichung (11) oder (18) bezeichnet und dann $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ die Fourier-Koeffizienten dieser Lösung $\varphi(s)$ bedeuten, so folgt nach der Vollständigkeits-Relation (5) zunächst (17) und wegen (18)

$$\alpha_1 k_1(s) + \alpha_2 k_2(s) + \dots = f(s) - \varphi(s).$$

Da wegen

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots = \int_a^b (\varphi(s))^2 ds$$

die Quadratsumme der $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ endlich ist, so stellt

$$\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots$$

eine stetige Funktion der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots dar und somit entnehmen wir, wie vorhin, aus der letzten Gleichung durch Multiplikation mit $\Phi_p(s)$ und Integration nach s das Gleichungssystem

$$\alpha_1 a_{p1} + \alpha_2 a_{p2} + \dots = \alpha_p - \alpha_p, \quad (p = 1, 2, \dots).$$

Wir erkennen somit, daß die Fourier-Koeffizienten einer Lösung der Integralgleichung stets auch ein System von Lösungen unserer linearen Gleichungen (13) und zwar ein solches mit endlicher Quadratsumme liefert.

Zugleich ist klar, daß, wenn irgend e linear unabhängige Lösungen der Integralgleichung vorliegen, die aus diesen durch Bildung der Fourier-Koeffizienten entstehenden e Lösungssysteme der linearen Gleichungen ebenfalls von einander linear unabhängig sind.

Trifft für die aus $A(x, y)$ entspringenden linearen Gleichungen der zweite Fall des Satzes X meiner vierten Mitteilung (S. 219) zu, so gibt es diesem Satze zufolge ein Lösungssystem der homogenen linearen Gleichungen (94) (S. 219); es sei alsdann

$$x_1 = \alpha_1, \quad x_2 = \alpha_2, \quad \dots$$

ein solches Lösungssystem mit der Quadratsumme 1. Nehmen wir nunmehr in der vorigen Betrachtung

$$f(s) = 0, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = 0, \quad \dots,$$

so erweisen sich genau wie vorhin, die Lösungen $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ als die Fourier-Koeffizienten einer in s stetigen Lösung der homogenen Integralgleichung

$$(19) \quad \varphi(s) + \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt = 0.$$

und wegen

$$\int_a^b (\varphi(s))^2 ds = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots = 1$$

erkennen wir, daß $\varphi(s)$ nicht identisch verschwindet.

Umgekehrt, wenn $\varphi(s)$ eine nicht identisch verschwindende Lösung der homogenen Integralgleichung (19) ist, so liefern deren Fourier-Koeffizienten ein Lösungssystem unserer homogenen linearen Gleichungen.

Aus den Entwicklungen meiner vierten Mitteilung folgt, daß, wenn e die genaue Anzahl der linear unabhängigen Lösungssysteme der homogenen Gleichungen

$$(20) \quad L_p(x) = x_p + a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \dots = 0, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

sind, zwischen den Linearformen $L_1(x), L_2(x), \dots$ genau e von einander unabhängige lineare Identitäten von der Gestalt

$$(21) \quad \beta_1^{(h)} L_1(x) + \beta_2^{(h)} L_2(x) + \dots = 0, \quad (h = 1, \dots, e)$$

bestehen müssen, wobei die Koeffizienten $\beta_1^{(h)}, \beta_2^{(h)}, \dots$ in diesen Identitäten eine endliche Quadratsumme besitzen und ferner, daß die inhomogenen Gleichungen (13)

$$x_p + a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \dots = a_p, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

nur dann und stets dann lösbar sind, wenn die Größen a_1, a_2, \dots die e Bedingungen

$$(22) \quad \beta_1^{(h)} a_1 + \beta_2^{(h)} a_2 + \dots = 0, \quad (h = 1, \dots, e)$$

erfüllen ¹⁾.

1) In der Tat, es sei wie oben e die genaue Zahl der linear unabhängigen Lösungen der homogenen Gleichungen (20) und l die Zahl der von einander unabhängigen

Das Bestehen der e linearen Relationen (21) sagt aus, daß die aus (20) durch Transposition entstehenden linearen homogenen

Identitäten von der Gestalt (21): dann lassen sich aus den Variablen x_1, x_2, \dots gewiß e solche auswählen, daß die Gleichungen (20) keine Lösung mehr besitzen, bei der die e ausgewählten Variablen sämtlich Null sind; wir bezeichnen die übrigbleibenden Variablen mit x'_1, x'_2, \dots . Wäre nun $f > e$, so müßten sich aus den Linearformen $L_1(x), L_2(x), \dots$ e solche aussuchen lassen, die lineare Kombinationen der übrigen sind, während die übrig bleibenden unendlichvielen Linearformen, die mit $L'_1(x), L'_2(x), \dots$ bezeichnet werden mögen, gewiß noch einer linearen Identität von der Gestalt

$$(21^*) \quad \beta_1 L'_1(x) + \beta_2 L'_2(x) + \dots = 0$$

genügen, wo die Koeffizienten β_1, β_2, \dots eine endliche Quadratsumme haben und nicht sämtlich Null sind. Wir setzen nun in den Linearformen $L'_1(x), L'_2(x), \dots$ die vorhin ausgewählten e Variablen Null und bezeichnen die so entstehenden Linearformen der Variablen x'_1, x'_2, \dots mit $L'_1(x'), L'_2(x'), \dots$. Endlich bestimmen wir irgend welche Größen a_1, a_2, \dots mit endlicher Quadratsumme die für welche

$$(21^{**}) \quad \beta_1 a_1 + \beta_2 a_2 + \dots \neq 0$$

ausfällt. Wir betrachten nun das Gleichungssystem

$$(21^{***}) \quad \begin{aligned} L'_1(x') &= a_1, \\ L'_2(x') &= a_2, \\ &\dots \end{aligned}$$

mit den Unbekannten x'_1, x'_2, \dots ; dasselbe nimmt bei geeigneter Anordnung der Gleichungen wieder die Gestalt des Gleichungssystems (93) meiner vierten Mitteilung (S. 219) an. Wir sehen dies am leichtesten ein, indem wir zum Gleichungssystem (20) den zugehörigen Bilinearausdruck

$$(21\ddagger) \quad y_1 L_1(x) + y_2 L_2(x) + \dots = (x, y) + A(x, y)$$

bilden; darin ist $A(x, y)$ eine stetige Bilinearform der Variablen $x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots$. Der entsprechende Bilinearausdruck für das Gleichungssystem (21^{***})

$$y'_1 L'_1(x') + y'_2 L'_2(x') + \dots$$

entsteht dem Obigen zufolge, indem wir in (21[†]) gewisse e von den Variablen x_1, x_2, \dots und gewisse e von den Variablen y_1, y_2, \dots Null setzen und die übrigbleibenden Variablen mit x'_1, x'_2, \dots bez. y'_1, y'_2, \dots bezeichnen. Hierbei verwandelt sich nun (x, y) , wenn wir noch nötigenfalls gewisse Produkte $x'_h y'_h$ in endlicher Anzahl addieren, in

$$(x', y') = x'_1 y'_1 + x'_2 y'_2 + \dots$$

und da sich zugleich $A(x, y)$ in eine stetige Bilinearform der Variablen $x'_1, x'_2, \dots, y'_1, y'_2, \dots$ verwandelt, so haben wir

$$y'_1 L'_1(x') + y'_2 L'_2(x') + \dots = (x', y') + A'(x', y'),$$

wo $A'(x', y')$ gewiss ebenfalls eine stetige Bilinearform von $x'_1, x'_2, \dots, y'_1, y'_2, \dots$ wird; daraus folgt die behauptete Gestalt des Gleichungssystems (21^{***}). Aus (21^{*}), (21^{**}) erkennen wir, daß das Gleichungssystem (21^{***}) keine Lösung be-

Gleichungen

$$x_q + a_{1q}x_1 + a_{2q}x_2 + \dots = 0, \quad (q = 1, 2, \dots)$$

die e Lösungssysteme

$$(23) \quad x_1 = \beta_1^{(h)}, \quad x_2 = \beta_2^{(h)}, \quad \dots, \quad (h = 1, \dots, e)$$

zulassen. Dieselben Schlüsse, die wir oben auf die ursprünglichen linearen Gleichungen und deren Lösungssystem $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ angewandt haben, lassen uns erkennen, daß die Grössen (23) die Fourier-Koeffizienten gewisser e linear von einander unabhängiger in s stetiger Funktionen $\psi^{(1)}(s), \dots, \psi^{(e)}(s)$ sind. In Folge dieses Umstandes erhalten die e Bedingungen (22) die Gestalt

$$(24) \quad \int_a^b \psi^{(1)}(s)f(s)ds = 0, \quad \dots, \quad \int_a^b \psi^{(e)}(s)f(s)ds = 0,$$

Nach den obigen Ausführungen zieht unsere Annahme, daß die homogenen Gleichungen (20) genau e linear unabhängige Lösungen besitzen, die Folge nach sich, daß auch die homogene Integralgleichung (19) genau e linear unabhängige stetige Lösungen besitzt. Da ferner jedes System von Lösungen der inhomogenen linearen Gleichungen (13) eine Lösung der inhomogenen Integralgleichung (11) liefert und umgekehrt, so erweisen sich alsdann die e Bedingungen (24) für die Funktion $f(s)$ als notwendig und hinreichend für die Lösbarkeit der ursprünglich vorgelegten inhomogenen Integralgleichung (11); dabei sind die $\psi^{(1)}(s), \dots, \psi^{(e)}(s)$ die Lösungen der homogenen Integralgleichung mit dem transponierten Kern $K(t, s)$.

Die erhaltenen Lösungen der Integralgleichungen (11), (19) sind von der Wahl des gerade benutzten besonderen orthogonalen vollständigen Funktionensystems $\Phi_1(s), \Phi_2(s), \dots$ wesentlich unabhängig: in der Tat jede aus $K(s, t)$ unter Vermittelung eines anderen orthogonalen vollständigen Funktionensystems entspringende Bilinearform geht aus der Bilinearform $A(x, y)$ durch eine simultane orthogonale Transformation der Variabeln $x_1, x_2, \dots; y_1, y_2, \dots$ hervor, so daß auch das neue Gleichungssystem und dessen Lösungen sich von dem ursprünglichen Gleichungssysteme und dessen Lösungen nicht wesentlich unterscheidet.

sitzt; da aber das aus ihm durch Nullsetzen der linken Seiten entstehende homogene Gleichungssystem ebenfalls keine Lösung zuläßt, so zeigt dieser Widerspruch mit dem Satze X meiner vierten Mitteilung (S. 219), daß die Annahme $f > e$ unzutreffend war. Da die Anwendung des eben Bewiesenen auf das transponierte Gleichungssystem zeigt, daß auch $e > f$ unzutreffend sein muß, so ist notwendig $e = f$. Zugleich erkennen wir auch die Richtigkeit der letzten oben gemachten Aussage.

XIV.

Die Theorie der orthogonalen Integralgleichung.

Derselbe Grundgedanke, der uns in Abschnitt XIII zur Herleitung der Fredholmschen Sätze über die Lösung von Integralgleichungen zweiter Art gedient hat, ermöglicht auch die Neubegründung der von mir in der ersten Mitteilung entwickelten Theorie der Integralgleichung zweiter Art mit symmetrischen Kern. Um dies einzusehen, sei eine Integralgleichung von der Gestalt

$$(25) \quad f(s) = \varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt$$

vorgelegt, worin $K(s, t)$ eine stetige symmetrische Funktion von s, t , $f(s)$ eine ebenfalls gegebene stetige Funktion von s , $\varphi(s)$ die zu bestimmende Funktion von s und λ einen Parameter bedeute. Der Kürze halber werde eine Integralgleichung von der Gestalt (25) mit symmetrischem Kern als *orthogonale Integralgleichung* bezeichnet.

Wir bilden zunächst durch Vermittelung des orthogonalen vollständigen Funktionensystems $\Phi_1(s), \Phi_2(s), \dots$ aus dem Kern $K(s, t)$ eine Bilinearform, indem wir wie in Abschnitt XIII

$$(26) \quad \begin{aligned} k_q(s) &= \{K(s, *)\}_q^* = \int_a^b K(s, t) \Phi_q(t) dt, \\ k_{pq} &= \{k_q(*)\}_p = \int_a^b \int_a^b K(s, t) \Phi_p(s) \Phi_q(t) ds dt \end{aligned}$$

setzen. Wegen der Symmetrie des Kerns $K(s, t)$ in s, t haben wir

$$k_{pq} = k_{qp}$$

und demnach ist die mit den Koeffizienten k_{pq} gebildete Bilinearform

$$K(x, y) = \sum_{(p, q)} k_{pq} x_p y_q$$

eine solche symmetrische Form, wie sie aus der quadratischen Form

$$(27) \quad K(x) = \sum_{(p, q)} k_{pq} x_p x_q$$

abgeleitet wird.

Analog wie vorhin in Abschnitt XIII (S. 446) schließen wir aus der wie dort folgenden Ungleichung

$$\sum_{(p, q)} k_{pq}^2 \leq \int_a^b \int_a^b (K(s, t))^2 ds dt$$

mit Hilfe des Satzes VI meiner vierten Mitteilung (S. 203), daß

die aus $K(s, t)$ entsprungene quadratische Form $K(x)$ eine stetige Funktion der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots ist. Infolgedessen ist die Anwendung des Satzes V meiner vierten Mitteilung (S. 201) gestattet und dieser Satz ergibt, daß jene quadratische Form durch eine orthogonale Substitution der Variablen x_1, x_2, \dots in die Variablen x'_1, x'_2, \dots die Gestalt

$$(28) \quad K(x) = k_1 x'^2_1 + k_2 x'^2_2 + \dots$$

erhält. Die Variablen x'_1, x'_2, \dots sind lineare Formen der ursprünglichen Variablen x_1, x_2, \dots . Falls nun unter den Größen k_1, k_2, \dots solche vorhanden sind, die den Wert Null haben, sondern wir die diesen Größen k zugehörigen Linearformen ab: es seien dies die Linearformen

$$\begin{aligned} x'_{h_1} &= M_1(x) = m_{11}x_1 + m_{12}x_2 + \dots, \\ x'_{h_2} &= M_2(x) = m_{21}x_1 + m_{22}x_2 + \dots, \\ &\dots \end{aligned}$$

Die übrig bleibenden Größen k bezeichnen wir mit $\kappa_1, \kappa_2, \dots$; die zu diesen Größen κ zugehörigen Linearformen seien

$$\begin{aligned} x'_{g_1} &= L_1(x) = l_{11}x_1 + l_{12}x_2 + \dots, \\ x'_{g_2} &= L_2(x) = l_{21}x_1 + l_{22}x_2 + \dots, \\ &\dots \end{aligned}$$

Die Formel (28) nimmt dann die Gestalt an

$$K(x) = \kappa_1 (L_1(x))^2 + \kappa_2 (L_2(x))^2 + \dots,$$

und da die Linearformen $L_1(x), L_2(x), \dots, M_1(x), M_2(x), \dots$ ein vollständiges orthogonales System bilden, so haben wir

$$(29) \quad L_p(.) L_q(.) = 0, \quad (p \neq q)$$

$$(30) \quad L_p(.) L_p(.) = 1,$$

$$L_p(.) M_q(.) = 0,$$

$$x'^2_1 + x'^2_2 + \dots = (L_1(x))^2 + (L_2(x))^2 + \dots + (M_1(x))^2 + (M_2(x))^2 + \dots;$$

$$(31) \quad \begin{aligned} x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots &= L_1(x) L_1(y) + L_2(x) L_2(y) + \dots \\ &+ M_1(x) M_1(y) + M_2(x) M_2(y) + \dots, \end{aligned}$$

überdies ist

$$(32) \quad K(x, .) L_p(.) = \kappa_p L_p(x),$$

$$(33) \quad K(x, .) M_p(.) = 0.$$

Da die Quadratsumme der Koeffizienten der Linearform $L_p(x)$ nach (30) den Wert 1 hat, also endlich bleibt, so ist diese Linearform eine stetige Funktion der unendlichvielen Variablen x_1, x_2, \dots

und wir können sie daher in derselben Weise wie oben S. 447 die Linearform (14) behandeln: wir finden dann, daß die Reihe

$$(34) \quad L_p(k(s)) \equiv l_{p1} k_1(s) + l_{p2} k_2(s) + \dots$$

gleichmäßig für alle s konvergiert und also eine stetige Funktion von s bestimmt. Durch Multiplikation mit $\Phi_q(s)$ und Integration nach s erhalten wir wegen (26)

$$\int_a^b L_p(k(s)) \Phi_q(s) ds = l_{p1} k_{q1} + l_{p2} k_{q2} + \dots$$

Andererseits liefert die Vergleichung der Koeffizienten von x_q auf beiden Seiten von (32)

$$l_{p1} k_{q1} + l_{p2} k_{q2} + \dots = x_p l_{pq}$$

und folglich ist

$$\int_a^b L_p(k(s)) \Phi_q(s) ds = x_p l_{pq}.$$

Setzen wir

$$(35) \quad L_p(k(s)) = x_p \varphi_p(s),$$

so ist, da ja $x_p \neq 0$ ausfällt, $\varphi_p(s)$ eine ebenfalls in s stetige Funktion, die die Gleichung

$$(36) \quad \int_a^b \varphi_p(s) \Phi_q(s) ds = l_{pq}$$

erfüllt, d. h. die Koeffizienten l_{p1}, l_{p2}, \dots der Linearform $L_p(x)$ sind die Fourier-Koeffizienten einer gewissen stetigen Funktion $\varphi_p(s)$ in Bezug auf das vollständige orthogonale Funktionensystem Φ_1, Φ_2, \dots .

Nehmen wir nun in der Vollständigkeits-Relation (5)

$$u(s) = \varphi_p(s), \quad v(s) = \varphi_q(s),$$

so lehrt dieselbe

$$\int_a^b \varphi_p(s) \varphi_q(s) ds = l_{p1} l_{q1} + l_{p2} l_{q2} + \dots = L_p(.) L_q(.)$$

und folglich wegen (29) und (30)

$$\int_a^b \varphi_p(s) \varphi_q(s) ds = 0, \quad (p \neq q)$$

$$(37) \quad \int_a^b (\varphi_p(s))^2 ds = 1,$$

d. h. die Funktionen $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ bilden ein orthogonales Funktionensystem.

Nehmen wir ferner in der Vollständigkeits-Relation (5) t als Integrationsvariable und setzen

$$u(t) = K(s, t), \quad v(t) = \varphi_p(t),$$

so folgt mit Rücksicht auf (34) und (35)

$$(38) \quad \int_a^b K(s, t) \varphi_p(t) dt = k_1(s) l_{p1} + k_2(s) l_{p2} + \dots = \kappa_p \varphi_p(s),$$

oder, wenn wir

$$\lambda_p = \frac{1}{\kappa_p}$$

eingeführen

$$(39) \quad \varphi_p(s) = \lambda_p \int_a^b K(s, t) \varphi_p(t) dt,$$

d. h. die zu unserer ursprünglich vorgelegten Integralgleichung (25) gehörige homogene Integralgleichung

$$(40) \quad \varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt = 0$$

besitzt für $\lambda = \lambda_p$ die wegen (37) gewiß nicht identisch verschwindende Lösung $\varphi(s) = \varphi_p(s)$.

Wir wenden uns nun zu der wichtigsten Frage, nämlich zur Frage nach der Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion in eine Reihe, die nach den Funktionen des orthogonalen Systems $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ fortschreitet.

Da die Linearform $M_p(x)$ eine stetige Funktion der unendlich-vielen Variablen x_1, x_2, \dots darstellt, so erkennen wir genau wie oben S. 447, daß

$$M_p(k(s)) = m_{p1} k_1(s) + m_{p2} k_2(s) + \dots$$

gleichmäßig für alle s konvergiert und eine stetige Funktion von s bestimmt und hieraus wiederum schließen wir wie oben

$$\int_a^b M_p(k(s)) \Phi_q(s) ds = m_{p1} k_{q1} + m_{p2} k_{q2} + \dots$$

Durch Vergleichung der Koeffizienten von x_q auf beiden Seiten von (33) erhalten wir

$$m_{p1} k_{q1} + m_{p2} k_{q2} + \dots = 0$$

und folglich ist auch

$$\int_a^b M_p(k(s)) \Phi_q(s) ds = 0, \quad (q = 1, 2, \dots);$$

hieraus aber schließen wir sofort, indem wir in der Vollständig-

keits-Relation (5)

$$u(s) = v(s) = M_p(k(s))$$

einsetzen

$$\int_a^b (M_p(k(s)))^2 ds = 0,$$

d. h. es ist identisch für alle Werte s

$$M_p(k(s)) = 0.$$

Nunmehr wenden wir die Identität (31) an; wir betrachten zunächst den darin rechter Hand vorkommenden Ausdruck

$$(41) \quad L_1(x) L_1(y) + L_2(x) L_2(y) + \dots$$

Wenn wir hierin den Variablen x_1, x_2, \dots irgendwelche konstante Werte mit endlicher Quadratsumme erteilen, so stellt wegen

$$(L_1(x))^2 + (L_2(x))^2 + \dots \leq (x, x)$$

der Ausdruck (41) eine stetige lineare Funktion von $L_1(y), L_2(y), \dots$ dar; dem Satz 3 (S. 442) zufolge muß (41) demnach gleichmäßig und absolut konvergieren für alle Werte von y_1, y_2, \dots , für die

$$(L_1(y))^2 + (L_2(y))^2 + \dots$$

unterhalb einer von y_1, y_2, \dots unabhängigen Grenze bleibt und dies ist wegen

$$(L_1(y))^2 + (L_2(y))^2 + \dots \leq (y, y)$$

gewiß immer der Fall, wenn (y, y) unterhalb einer endlichen Grenze bleibt.

Wir verstehen nunmehr unter $g(s)$ eine willkürliche in s stetige Funktion und setzen in der Identität (31) an Stelle der Variablen x_1, x_2, \dots die Konstanten

$$(42) \quad x_p = \{g(*)\}_p,$$

deren Quadratsumme

$$\{g(*)\}_1^2 + \{g(*)\}_2^2 + \dots = \int_a^b (g(s))^2 ds$$

endlich ist und an Stelle der Variablen y_1, y_2, \dots die in s stetigen Funktionen

$$(43) \quad y_p = k_p(s) = \{K(s, *)\}_p,$$

deren Quadratsumme

$$(k_1(s))^2 + (k_2(s))^2 + \dots = \int_a^b (K(s, t))^2 dt$$

gewiß unterhalb einer von s unabhängigen Grenze, nämlich dem

maximalen Werte M des rechts stehenden Integrales liegt. Mit Rücksicht auf die Vollständigkeits-Relation erhält dann die linke Seite jener Identität (31) den Wert

$$\int_a^b K(s, t) g(t) dt.$$

Andererseits wird bei Heranziehung der Gleichung (36) und der Vollständigkeits-Relation

$$L_p(\{g(*)\}) = l_{p1}\{g(*)\}_1 + l_{p2}\{g(*)\}_2 + \dots = \int_a^b g(s) \varphi_p(s) ds,$$

und da $M_p(k(s))$ identisch verschwindet, so geht die rechte Seite jener Identität (31) mit Rücksicht auf (35) nach der Substitution (42), (43) in

$$\left(\int_a^b g(s) \varphi_1(s) ds\right) (\alpha_1 \varphi_1(s)) + \left(\int_a^b g(s) \varphi_2(s) ds\right) (\alpha_2 \varphi_2(s)) + \dots$$

über. Setzen wir daher

$$(44) \quad f(s) = \int_a^b K(s, t) g(t) dt$$

und, indem wir (38) berücksichtigen

$$c_p = \int_a^b f(s) \varphi_p(s) ds = \alpha_p \int_a^b g(t) \varphi_p(t) dt,$$

so führt die Vergleichung beider Seiten jener Identität zu der Formel

$$f(s) = c_1 \varphi_1(s) + c_2 \varphi_2(s) + \dots,$$

wo die Reihe rechter Hand nach den obigen Ausführungen gleichmäßig und absolut konvergiert; d. h. jede durch Vermittelung einer stetigen Funktion $g(s)$ in der Gestalt (44) darstellbare Funktion $f(s)$ läßt sich auf Fouriersche Weise in eine nach den orthogonalen Funktionen $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ fortschreitende gleichmäßig und absolut konvergente Reihe entwickeln¹⁾.

Wir haben oben erkannt, daß die homogene Integralgleichung (40) für $\lambda = \lambda_p$ eine nicht verschwindende Lösung besitzt; dieselbe besitzt auch nur für diese Werte $\lambda = \lambda_p$ eine nicht verschwindende Lösung. In der Tat, ist λ ein von $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ verschiedener

1) Diesen Entwicklungssatz hatte ich in meiner ersten Mitteilung lediglich unter der Annahme eines „allgemeinen“ Kerns bewiesenen bez. bei beliebigem Kern noch die Darstellbarkeit von $f(s)$ durch den zweifach zusammengesetzten Kern $KK(s, t)$ als Bedingung hingestellt; E. Schmidt ist es zuerst in seiner Inaugural-Dissertation (Göttingen, 1905) gelungen, diese Einschränkung zu beseitigen.

Wert und $\varphi(s)$ eine stetige jener Integralgleichung (40) genügende Funktion, so lehrt diese Integralgleichung, daß $\varphi(s)$ eine in der Gestalt (44) darstellbare Funktion ist; nach dem eben bewiesenen Entwicklungssatze haben wir mithin

$$(45) \quad \varphi(s) = \varphi_1(s) \int_a^b \varphi(s) \varphi_1(s) ds + \varphi_2(s) \int_a^b \varphi(s) \varphi_2(s) ds + \dots$$

Nun finden wir andererseits, indem wir (39) mit $\lambda \varphi(s)$ multiplizieren und nach s integrieren, ferner (40) mit $\lambda_p \varphi_p(s)$ multiplizieren und nach s integrieren und endlich die so entstehenden Gleichungen von einander subtrahieren

$$(\lambda - \lambda_p) \int_a^b \varphi(s) \varphi_p(s) ds = 0$$

d. h. wegen $\lambda \neq \lambda_p$

$$\int_a^b \varphi(s) \varphi_p(s) ds = 0;$$

und folglich wegen (45)

$$\varphi(s) = 0.$$

Da die oben S. 453 eingeführten Größen k_1, k_2, \dots dem dort angewandten Satze X meiner vierten Mitteilung zufolge notwendig gegen Null konvergieren, so können die Werte $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ im Endlichen keine Verdichtungsstelle haben und es kann daher insbesondere jedesmal nur eine endliche Anzahl von gleichem Werte unter ihnen geben. Sei etwa

$$\lambda_p = \lambda_{p+1} = \lambda_{p+2} = \dots = \lambda_{p+n-1}$$

und jeder andere Eigenwert von λ_p verschieden, so sind die n linear von einander unabhängigen Funktionen

$$(46) \quad \varphi_p, \varphi_{p+1}, \dots, \varphi_{p+n-1}$$

gewiß Lösungen der homogenen Integralgleichung für $\lambda = \lambda_p$. Es gibt nun für $\lambda = \lambda_p$ auch keine andere Lösung jener Integralgleichung, die nicht eine lineare Kombination der n Lösungen (46) wäre. In der Tat, ist $\varphi(s)$ irgend eine Lösung der Integralgleichung (40) für $\lambda = \lambda_p$, so könnten wir wie vorhin den Ansatz (45) machen; das entsprechende Verfahren führt dann zu der Gleichung

$$(\lambda_p - \lambda_q) \int_a^b \varphi(s) \varphi_q(s) ds = 0$$

d. h. es wird

$$\int_a^b \varphi(s) \varphi_q(s) ds = 0$$

für alle Werte von q mit Ausnahme der n Werte

$$q = p, p+1, \dots, p+n-1;$$

damit ist die Behauptung bewiesen.

Was die inhomogene Integralgleichung (25) betrifft, so hat dieselbe nach den allgemeinen Ausführungen im vorigen Abschnitte XIII (S. 451) für jedes von λ_p verschiedene λ eine und nur eine Lösung $\varphi(s)$; für $\lambda = \lambda_p$ jedoch ist sie nur lösbar, wenn $f(s)$ genau n lineare von einander unabhängige Integralbedingungen erfüllt. Nun ergibt sich aber, wenn wir die Gleichung

$$(47) \quad f(s) = \varphi(s) - \lambda_p \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt$$

mit $\varphi_q(s)$ multiplizieren und nach s integrieren

$$\int_a^b \varphi_q(s) f(s) ds = \int_a^b \varphi_q(s) \varphi(s) ds - \lambda_p \int_a^b \int_a^b K(s, t) \varphi_q(s) \varphi(t) ds dt$$

und mit Rücksicht auf die Symmetrie von $K(s, t)$ wegen (39), wenn $\varphi_q(s)$ eine der n Funktionen (46) bedeutet:

$$\int_a^b \varphi_q(s) f(s) ds = 0, \quad (q = p, p+1, \dots, p+n-1).$$

Diese n Bedingungen sind daher notwendig und hinreichend zur Lösbarkeit der inhomogenen Integralgleichung (47).

Die Werte $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ und die zugehörigen Funktionen $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ sind wesentlich durch den Kern $K(s, t)$ bestimmt; ich habe sie *Eigenwerte* bez. *Eigenfunktionen* des Kerns $K(s, t)$ genannt.

Aus dem Entwicklungssatze folgt wegen

$$\int_a^b f(s) \varphi_p(s) ds = \frac{1}{\lambda_p} \int_a^b g(t) \varphi_p(t) dt, \quad (p = 1, \dots, n)$$

sofort

$$(48) \quad f(s) = \int_a^b K(s, t) g(t) dt = \frac{1}{\lambda_1} \int_a^b g(t) \varphi_1(t) dt \cdot \varphi_1(s) \\ + \frac{1}{\lambda_2} \int_a^b g(t) \varphi_2(t) dt \cdot \varphi_2(s) + \dots$$

Besitzt ein Kern $K(s, t)$ nur eine endliche Anzahl von Eigenwerten $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, so bricht die Reihe rechts beim n^{ten} Gliede ab und da diese Gleichung für jede stetige Funktion $g(t)$ statthaben muß, so ergibt sich

$$K(s, t) = \frac{\varphi_1(s) \varphi_1(t)}{\lambda_1} + \dots + \frac{\varphi_n(s) \varphi_n(t)}{\lambda_n},$$

d. h. $K(s, t)$ *vermag*, wenn man eine der beiden Variablen etwa t als Parameter auffasst und diesem irgend welche konstanten Werte erteilt, *nur n linear unabhängige Funktionen der anderen Variablen s darzustellen*; insbesondere ist gewiß ein *Eigenwert* immer vorhanden, wenn nicht $K(s, t)$ identisch in s, t verschwindet.

Schreibt man in (48) an Stelle von $g(t)$ die willkürliche Funktion $u(t)$, multipliziert diese Formel mit $u(s)$ und integriert nach s , so entsteht

$$\int_a^b \int_a^b K(s, t) u(s) u(t) ds dt = \frac{1}{\lambda_1} \left\{ \int_a^b u(t) \varphi_1(t) dt \right\}^2 + \frac{1}{\lambda_2} \left\{ \int_a^b u(t) \varphi_2(t) dt \right\}^2 + \dots$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$J(u) = \int_a^b \int_a^b K(s, t) u(s) u(t) ds dt,$$

$$u_p = \int_a^b u(t) \varphi_p(t) dt,$$

so nimmt jene Formel die Gestalt an

$$J(u) = \frac{u_1^2}{\lambda_1} + \frac{u_2^2}{\lambda_2} + \dots$$

Andererseits haben wir

$$\int_a^b (u(s))^2 ds = u_1^2 + u_2^2 + \dots$$

und folglich

$$J(u) - \frac{1}{\lambda_1} \int_a^b (u(s))^2 ds = \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) u_2^2 + \left(\frac{1}{\lambda_3} - \frac{1}{\lambda_1} \right) u_3^2 + \dots$$

Nehmen wir nun an, daß die Eigenwerte nicht sämtlich negativ seien und bedeutet dann λ_1 den kleinsten positiven Eigenwert, so fällt die rechte Seite dieser Formel gewiß nicht positiv aus; hieraus folgt, daß *der größte Wert, den das Doppelintegral $J(u)$ annimmt, wenn $u(s)$ eine stetige der Bedingung*

$$\int_a^b (u(s))^2 ds = 1$$

genügende Funktion sein soll, gleich dem reziproken Werte des kleinsten positiven Eigenwertes von $K(s, t)$ ist; dieses Maximum tritt ein, wenn $u(s)$ gleich der zugehörigen Eigenfunktion genommen wird.

Zum Schlusse dieses Abschnittes berühren wir noch die wichtige Frage, unter welchen Umständen die Eigenfunktionen $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$

des Kerns $K(s, t)$ ein *vollständiges* orthogonales Funktionensystem bilden. Wie ich schon in meiner ersten Mitteilung¹⁾ angegeben habe, bilden die *Eigenfunktionen* gewiß dann ein *vollständiges* orthogonales Funktionensystem, wenn der Kern $K(s, t)$ der *orthogonalen Integralgleichung allgemein*²⁾ ist. In der Tat, ist $g(s)$ irgend eine stetige Funktion von s , so gibt es dann eine stetige Funktion $h(s)$, so daß die Ungleichung

$$\int_a^b \left\{ g(s) - \int_a^b K(s, t) h(t) dt \right\}^2 ds < \varepsilon$$

gilt; daher wird, indem wir

$$\int_a^b K(s, t) h(t) dt = c_1 \varphi_1(s) + c_2 \varphi_2(s) + \dots$$

einsetzen, auch

$$\int_a^b \left\{ g(s) - c_1 \varphi_1(s) - c_2 \varphi_2(s) - \dots \right\}^2 ds < \varepsilon.$$

Da die linke Seite durch Subtraktion der positiven Größe

$$\left(c_1 - \int_a^b g(s) \varphi_1(s) ds \right)^2 + \left(c_2 - \int_a^b g(s) \varphi_2(s) ds \right)^2 + \dots$$

sicher nicht vergrößert wird, so folgt leicht

$$\int_a^b (g(s))^2 ds - \left(\int_a^b g(s) \varphi_1(s) ds \right)^2 - \left(\int_a^b g(s) \varphi_2(s) ds \right)^2 - \dots < \varepsilon.$$

Bedenken wir, daß diese Ungleichung für beliebig kleine positive ε gelten muß, so ergibt sich sofort die zu beweisende Vollständigkeits-Relation.

Eine andere Bedingung dafür, daß die Eigenfunktionen von $K(s, t)$ ein vollständiges orthogonales Funktionensystem bilden, ist die Abgeschlossenheit der aus $K(s, t)$ entspringenden quadratischen Form $K(x)$. Man erkennt auch leicht, daß die aus einem allgemeinen Kerne $K(s, t)$ entspringende quadratische Form stets abgeschlossen sein muß, womit die soeben bewiesene Behauptung übereinstimmt.

Wie wir gesehen haben, sind die Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ und Eigenfunktionen $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$ und deren Eigenschaften von der Wahl des gerade benutzten besonderen orthogonalen vollständigen Funktionensystems $\Phi_1(s), \Phi_2(s), \dots$ wesentlich unabhängig: in der Tat, jede aus $K(s, t)$ unter Vermittelung eines anderen orthogonalen

1) Vgl. meine erste Mitteilung, diese Nachrichten, 1904, S. 78.

2) l. c. S. 75.

vollständigen Funktionensystems entspringende quadratische Form geht aus der quadratischen Form $K(x)$ durch eine orthogonale Transformation der Variabeln x_1, x_2, \dots hervor, so daß die neuen Linearformen von den ursprünglichen sich nicht wesentlich unterscheiden.

Ist $\Re(s, t)$ eine nicht symmetrische Funktion der im Intervall a bis b sich bewegenden Variabeln s, t und setzt man

$$\begin{aligned} K(s, t) &= 0 && \text{für } a \leq s < b, && a \leq t < b, \\ &= \Re(s, t-b+a) && \text{„ } a \leq s < b, && b \leq t \leq 2b-a, \\ &= \Re(t, s-b+a) && \text{„ } b \leq s \leq 2b-a, && a \leq t < b, \\ &= 0 && \text{„ } b \leq s \leq 2b-a, && b \leq t \leq 2b-a, \end{aligned}$$

so stellt $K(s, t)$ eine symmetrische Funktion der im Intervall a bis $2b-a$ sich bewegenden Variabeln s, t dar. Die Anwendung meiner Theorie auf diesen Kern $K(s, t)$ führt unmittelbar zu den Entwicklungssätzen von E. Schmidt¹⁾, betreffend den unsymmetrischen Kern $\Re(s, t)$.

XV.

Die Theorie der polaren Integralgleichung.

Wenn $k(s)$ irgend eine gegebene Funktion von s bedeutet, so möge allgemein

$$f(s) = k(s) \varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt$$

eine *Integralgleichung dritter Art* heißen. Es sei im Folgenden $K(s, t)$ eine symmetrische Funktion von s, t mit der Eigenschaft eines positiv definiten Kerns d. h., wenn $u(s)$ irgend eine stetige Funktion bedeutet, so möge immer

$$\int_a^b \int_a^b K(s, t) u(s) u(t) ds dt \geq 0$$

ausfallen; ferner setzen wir insbesondere

$$k(s) = V(s),$$

wo $V(s)$ eine Funktion von s bedeutet, die streckenweise abwechselnd die konstanten Werte $+1$ oder -1 und überhaupt keine anderen Werte annimmt und zwar so, daß $V(s)$ wenigstens an einer Stelle innerhalb des Intervalles a bis b und sicher nur an endlich-

1) l. c. § 12—§ 14.

vielen Stellen sein Zeichen ändert; die so entstehende Integralgleichung

$$(49) \quad f(s) = V(s) \varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt$$

mit symmetrischem definitem Kern werde der Kürze halber als *polare Integralgleichung* bezeichnet.

Mit Hilfe meiner Theorie der quadratischen Formen unendlichvieler Variabler gelingt es, für die polare Integralgleichung eine analoge Theorie zu entwickeln wie für die orthogonale Integralgleichung. Dabei bedarf es als Bindeglied und zur Vermittlung zwischen Integralgleichung und quadratischer Form irgend eines Systems von unendlichvielen Funktionen

$$\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$$

der Variablen s , die im Intervall $s = a$ bis $s = b$ stetig ev. abteilungsweise stetig mit endlichvielen Sprungstellen an bestimmten Punkten des Intervalles sind und die folgenden Eigenschaften erfüllen:

I. die *Polaritäts-Eigenschaft*

$$(50) \quad \begin{aligned} \int_a^b V(s) \Pi_p(s) \Pi_q(s) ds &= 0, & (p \neq q) \\ \int_a^b V(s) (\Pi_p(s))^2 ds &= v_p, \end{aligned}$$

wobei zur Abkürzung

$$v_1 = +1, \quad v_2 = -1, \quad v_3 = +1, \quad v_4 = -1, \quad v_5 = +1, \quad \dots$$

gesetzt ist;

II. die *Vollständigkeits-Relation*, die darin besteht, daß identisch für jedes Paar stetiger Funktionen $u(s), v(s)$ der Variablen s

$$\begin{aligned} \int_a^b V(s) u(s) v(s) ds &= v_1 \int_a^b V(s) u(s) \Pi_1(s) ds \int_a^b V(s) v(s) \Pi_1(s) ds \\ &+ v_2 \int_a^b V(s) u(s) \Pi_2(s) ds \int_a^b V(s) v(s) \Pi_2(s) ds + \dots \end{aligned}$$

wird.

Wir bezeichnen ein solches System von Funktionen $\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$ als ein *polares vollständiges Funktionensystem* für das Intervall $s = a$ bis $s = b$.

Ist $u(s)$ irgend eine im Intervall $s = a$ bis $s = b$ stetige

Funktion von s , so mögen die Integrale

$$v_1 \int_a^b V(s) u(s) \Pi_1(s) ds, \quad v_2 \int_a^b V(s) u(s) \Pi_2(s) ds, \quad \dots$$

die *Fourier-Koeffizienten* der Funktion $u(s)$ in Bezug auf das polare vollständige Funktionensystem $\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$ heißen und mit

$$[u(*)]_1, [u(*)]_2, \dots$$

bezeichnet werden, so daß allgemein

$$[u(*)]_p = v_p \int_a^b V(s) u(s) \Pi_p(s) ds, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

wird.

Bei Benutzung dieser Bezeichnungsweise nimmt die obige Vollständigkeits-Relation die Gestalt an:

$$(51) \quad \int_a^b V(s) u(s) v(s) ds = v_1 [u(*)]_1 [v(*)]_1 + v_2 [u(*)]_2 [v(*)]_2 + \dots$$

Um für das Intervall a bis b ein polares vollständiges Funktionensystem zu konstruieren, fassen wir einmal die Teilintervalle ins Auge, in denen

$$V(s) = +1$$

ausfällt, und bestimmen für dieses Intervallsystem ein orthogonales vollständiges Funktionensystem:

$$\Phi_1^{(+)}(s), \Phi_2^{(+)}(s), \dots;$$

sodann fassen wir die Teilintervalle ins Auge, in denen

$$V(s) = -1$$

ausfällt, und bestimmen für dieses Intervallsystem ebenfalls ein orthogonales vollständiges Funktionensystem

$$\Phi_1^{(-)}(s), \Phi_2^{(-)}(s), \dots$$

Setzen wir nunmehr

$$\Pi_1(s) = \Phi_1^{(+)}(s),$$

$$\Pi_2(s) = 0,$$

$$\Pi_3(s) = \Phi_2^{(+)}(s),$$

$$\Pi_4(s) = 0,$$

$$\Pi_5(s) = \Phi_3^{(+)}(s),$$

$$\dots \dots \dots$$

sobald s in einem der ersteren Teilintervalle liegt, und

$$\begin{aligned}\Pi_1(s) &= 0, \\ \Pi_2(s) &= \Phi_1^{(-)}(s), \\ \Pi_3(s) &= 0, \\ \Pi_4(s) &= \Phi_2^{(-)}(s), \\ \Pi_5(s) &= 0, \\ &\dots\end{aligned}$$

sobald s in einem der letzteren Teilintervalle liegt, so erkennen wir sofort, daß die so definierten Funktionen $\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$ sowohl die Polaritäts-Eigenschaft besitzen, als auch die Vollständigkeits-Relation erfüllen.

Wir bilden nun durch Vermittelung des polaren vollständigen Funktionensystems $\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$ aus dem Kern $K(s, t)$ der vorgelegten polaren Integralgleichung eine Bilinearform, indem wir analog wie in Abschnitt XIV

$$\begin{aligned}(52) \quad k_q(s) &= [K(s, *)]_q = v_q \int_a^b V(t) K(s, t) \Pi_q(t) dt \\ k_{pq} &= [k_q(*)]_p = v_p v_q \int_a^b V(s) V(t) K(s, t) \Pi_p(s) \Pi_q(t) ds dt\end{aligned}$$

setzen. Wegen der Symmetrie von $K(s, t)$ in s, t haben wir

$$k_{pq} = k_{qp}$$

und demnach ist die mit den Koeffizienten k_{pq} gebildete Bilinearform

$$K(x, y) = \sum_{(p, q)} k_{pq} x_p y_q$$

eine solche, wie sie aus der quadratischen Form

$$(53) \quad K(x) = \sum_{(p, q)} k_{pq} x_p x_q$$

abgeleitet wird.

Nun sind $\Pi_1(s), \Pi_2(s), \dots$, wie sich unmittelbar aus ihrer Definition ergibt, auch zugleich ein orthogonales vollständiges Funktionensystem für das Intervall a bis b ; für den in dieser Auffassung gebildeten Fourier-Koeffizienten einer Funktion $u(s)$ ergibt sich leicht

$$\{u(*)\}_p = \int_a^b K(s, t) \Pi_p(t) dt = v_p \int_a^b V(s) K(s, t) \Pi_p(t) dt = [u(*)]_p,$$

und daher sind insbesondere auch k_{pq} als Fourier-Koeffizienten von $K(s, t)$ in Bezug auf ein orthogonales System anzusehen; wir können also genau wie vorhin in Abschnitt XIV (S. 452) schließen, daß $K(x)$ eine stetige Funktion der unendlichvielen Variablen ist.

Uebrigens ist $K(x)$ eine positiv definite Form; denn der n^{te} Abschnitt derselben läßt sich in die Gestalt bringen

$$\begin{aligned} K_n(x) &= \sum_{(p,q=1,2,\dots,n)} v_p v_q x_p x_q \int_a^b \int_a^b V(s) V(t) K(s,t) \Pi_p(s) \Pi_q(t) ds dt \\ &= \int_a^b \int_a^b K(s,t) P(s) P(t) ds dt, \end{aligned}$$

worin zur Abkürzung

$$P(s) = \sum_{(p=1,2,\dots,n)} v_p x_p V(s) \Pi_p(s)$$

gesetzt ist; das letztere Doppelintegral besitzt aber gewiß nicht einen negativen Wert, da $K(s,t)$ nach Voraussetzung ein positiv definiter Kern ist.

In Folge dieser Tatsachen ist die Anwendung des Satzes VIII* meiner vierten Mitteilung (S. 215) auf die Form $K(x)$ und die mit abwechselnden Vorzeichen gebildete Form

$$V(x) = v_1 x_1^2 + v_2 x_2^2 + \dots = x_1^2 - x_2^2 + \dots$$

gestattet, und dieser Satz liefert für jene quadratische Form eine Darstellung

$$(54) \quad K(x) = A_1^2(x) + A_2^2(x) + \dots;$$

darin sind $A_1(x)$, $A_2(x)$, ... stetige Linearformen, die den Relationen

$$(55) \quad A_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) A_q(\cdot) = 0, \quad (p \neq q)$$

$$(56) \quad A_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) A_p(\cdot) = \mathfrak{f}_p$$

genügen, wo $\mathfrak{f}_1, \mathfrak{f}_2, \dots$, wenn in unendlicher Anzahl vorhanden, gegen Null konvergente Größen sind. Aus (54), (55), (56) folgt überdies

$$(57) \quad A_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) K(\cdot, x) = \mathfrak{f}_p A_p(x).$$

Aus den obigen Bemerkungen über die orthogonale Natur des Funktionensystems $\Pi_1(s)$, $\Pi_2(s)$, ... folgt auch wie oben (S. 446)

$$\int_a^b (K(s,t))^2 dt = k_1^2(s) + k_2^2(s) + \dots$$

Setzen wir daher

$$A_p(x) = \lambda_{p,1} x_1 + \lambda_{p,2} x_2 + \dots, \quad (p = 1, 2, \dots)$$

so finden wir analog wie in Abschnitt XIV (S. 454), daß die Reihe

$$(58) \quad A_p(vk(s)) \equiv \lambda_{p,1} v_1 k_1(s) + \lambda_{p,2} v_2 k_2(s) + \dots$$

gleichmäßig konvergiert und also eine stetige Funktion in s bestimmt. Durch Multiplikation mit $v_q V(s) \Pi_q(s)$ und Integration nach s erhalten wir wegen (52)

$$[A_p(vk(*))]\eta = \lambda_{p1} v_1 k_{q1} + \lambda_{p2} v_2 k_{q2} + \dots$$

Andererseits liefert die Vergleichung der Koeffizienten von x_q auf beiden Seiten von (57)

$$\lambda_{p1} v_1 k_{q1} + \lambda_{p2} v_2 k_{q2} + \dots = \mathfrak{k}_p \lambda_{pq}$$

und folglich ist

$$(59) \quad [A_p(vk(*))]\eta = \mathfrak{k}_p \lambda_{pq}.$$

Ist nun insbesondere $\mathfrak{k}_p = 0$, so folgt aus (59) — da ja nach einer obigen Bemerkung die Größen $[A_p(vk(*))]\eta$ auch zugleich Fourier-Koeffizienten in Bezug auf ein orthogonales vollständiges System sind — wie oben (S. 455), daß die Funktion $A_p(vk(s))$ identisch Null ist. Andererseits bezeichnen wir die von Null verschiedenen Größen \mathfrak{k}_p mit κ_p ($p = 1, 2, \dots$) und die entsprechenden Linearformen A_p mit A'_p sowie deren Koeffizienten mit $\lambda'_{p1}, \lambda'_{p2}, \dots$; setzen wir dann

$$(60) \quad A'_p(vk(s)) = |\kappa_p|^{\frac{1}{2}} V(s) \pi_p(s),$$

so sind $\pi_1(s), \pi_2(s), \dots$ abteilungsweise stetige Funktionen von s , für die wegen (59)

$$[V(*) \pi_p(*)]_q = (\pm 1)_p \frac{\lambda'_{pq}}{|\kappa_p|^{\frac{1}{2}}}$$

wird, wo $(\pm 1)_p$ den Wert $+1$ oder -1 bedeuten soll, jenachdem κ_p positiv oder negativ ist.

Nehmen wir nun in der Vollständigkeits-Relation (51)

$$u(s) = V(s) \pi_p(s), \quad v(s) = V(s) \pi_q(s),$$

so lehrt dieselbe

$$\begin{aligned} \int_a^b V(s) \pi_p(s) \pi_q(s) ds &= (\pm 1)_p (\pm 1)_q \frac{1}{|\kappa_p \kappa_q|^{\frac{1}{2}}} \{v_1 \lambda'_{p1} \lambda'_{q1} + v_2 \lambda'_{p2} \lambda'_{q2} + \dots\} \\ &= (\pm 1)_p (\pm 1)_q \frac{1}{|\kappa_p \kappa_q|^{\frac{1}{2}}} A'_p(\cdot) V(\cdot, \cdot) A'_q(\cdot) \end{aligned}$$

und folglich wegen (55) und (56)

$$\begin{aligned} \int_a^b V(s) \pi_p(s) \pi_q(s) ds &= 0, & (p \neq q) \\ \int_a^b V(s) (\pi_p(s))^2 ds &= (\pm 1)_p; \end{aligned} \quad (61)$$

wegen des Bestehens dieser Gleichungen sagen wir, daß die Funktionen $\pi_1(s), \pi_2(s), \dots$ ein polares Funktionensystem bilden.

Nehmen wir ferner in der Vollständigkeits-Relation (51) t als Integrationsvariable und setzen

$$u(t) = K(s, t), \quad v(t) = V(t) \pi_p(t),$$

so folgt mit Rücksicht auf (58), (60)

$$(62) \quad \int_a^b K(s, t) \pi_p(t) dt = (\pm 1)_p \frac{1}{|\pi_p|^{\frac{1}{2}}} (v_1 k_1(s) \lambda'_{p1} + v_2 k_2(s) \lambda'_{p2} + \dots) \\ = \pi_p V(s) \pi_p(s),$$

oder wenn wir

$$\lambda_p = \frac{1}{\pi_p}$$

eingeführen

$$(63) \quad V(s) \pi_p(s) = \lambda_p \int_a^b K(s, t) \pi_p(t) dt;$$

d. h. die zu unserer ursprünglich vorgelegten polaren Integralgleichung (49) gehörige homogene polare Integralgleichung

$$(64) \quad V(s) \varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s, t) \varphi(t) dt = 0$$

besitzt für $\lambda = \lambda_p$ die wegen (61) gewiß nicht identisch verschwindende Lösung $\varphi(s) = \pi_p(s)$.

Wir wenden uns nun zu der wichtigsten Frage, nämlich der Frage nach der Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion in eine Reihe, die nach den Funktionen des polaren Systems $\pi_1(s), \pi_2(s), \dots$ fortschreitet.

Bei dieser Untersuchung legen wir die aus (54) hervorgehende Identität

$$(65) \quad K(x, y) = A_1(x) A_1(y) + A_2(x) A_2(y) + \dots$$

zu Grunde und wenden auf den hier rechts stehenden Ausdruck die analoge Betrachtung an, wie sie in Abschnitt XIV auf den Ausdruck (41) angewandt worden ist. Wir verstehen dann wiederum unter $g(s)$ eine willkürliche in s stetige Funktion und setzen in die Identität (65)

$$(66) \quad x_p = v_p [V(*) g(*)]_p, \\ y_p = v_p k_p(s) = v_p [K(s, *)]_p$$

ein. Da mit Rücksicht auf die Vollständigkeits-Relation (51) mit

Hilfe von (52)

$$\begin{aligned} k_{1p} v_1 [V(*) g(*)]_1 + k_{2p} v_2 [V(*) g(*)]_2 + \dots &= \int_a^b k_p(s) g(s) ds \\ &= \left[\int_a^b K(s, *) g(s) ds \right]_p \end{aligned}$$

wird, so bekommt die linke Seite jener Identität (65) nach Einsetzung von (66) den Wert

$$\begin{aligned} v_1 k_1(s) \left[\int_a^b K(t, *) g(t) dt \right]_1 + v_2 k_2(s) \left[\int_a^b K(t, *) g(t) dt \right]_2 + \dots \\ = \int_a^b \int_a^b K(s, r) V(r) K(r, t) g(t) dr dt. \end{aligned}$$

Andererseits wird bei Heranziehung von (59) und der Vollständigkeits-Relation (51)

$$\begin{aligned} A'_p(v[V(*) g(*)]) &= \lambda'_{p1} v_1 [V(*) g(*)]_1 + \lambda'_{p2} v_2 [V(*) g(*)]_2 + \dots \\ &= \frac{1}{\kappa_p} \int_a^b A'_p(v k(s)) g(s) ds \\ &= \frac{|\kappa_p|^{\frac{3}{2}}}{\kappa_p} \int_a^b V(s) \pi_p(s) g(s) ds. \end{aligned}$$

Folglich geht die rechte Seite jener Identität (65) nach der Substitution (66) mit Rücksicht auf die Tatsache, daß $A'_p(v k(s))$ verschwindet, sobald \mathfrak{k}_p Null ist, und mit Bemerkung von (60) in

$$V(s) \left\{ \kappa_1 |\kappa_1| \int_a^b V(s) \pi_1(s) g(s) ds \cdot \pi_1(s) + \kappa_2 |\kappa_2| \int_a^b V(s) \pi_2(s) g(s) ds \cdot \pi_2(s) + \dots \right\}$$

über. Setzen wir daher

$$\begin{aligned} (67) \quad f(s) &= \int_a^b \int_a^b V(s) K(s, t) V(t) K(t, r) g(r) dt dr \\ &= \int_a^b V K V K(s, r) g(r) dr, \end{aligned}$$

wo zur Abkürzung

$$V K V K(s, r) = \int_a^b V(s) K(s, t) V(t) K(t, r) dt$$

gesetzt ist, und setzen wir ferner, indem wir (62) berücksichtigen

$$c_p = (\pm 1)_p \int_a^b f(s) V(s) \pi_p(s) ds = \kappa_p |\kappa_p| \int_a^b V(s) \pi_p(s) g(s) ds,$$

so führt die Vergleichung beider Seiten der Identität (65) nach

Multiplikation mit $V(s)$ zu der Formel

$$f(s) = c_1 \pi_1(s) + c_2 \pi_2(s) + \dots,$$

wo die Reihe rechter Hand nach den obigen Ausführungen gleichmäßig und absolut konvergiert; d. h. jede durch Vermittelung einer stetigen Funktion $g(s)$ in der Gestalt (67) darstellbare Funktion $f(s)$ läßt sich auf Fouriersche Weise in eine nach den Funktionen $\pi_1(s)$, $\pi_2(s)$, ... fortschreitende gleichmäßig und absolut konvergente Reihe

$$f(s) = c_1 \pi_1(s) + c_2 \pi_2(s) + \dots,$$

$$c_p = (\pm 1)_p \int_a^b f(s) V(s) \pi_p(s) ds$$

entwickeln.

Die Werte $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ wachsen, wenn in unendlicher Zahl vorhanden, absolut genommen über alle Grenzen; sie und die zugehörigen polaren Funktionen $\pi_1(s), \pi_2(s), \dots$ sind wesentlich durch $K(s, t)$ und $V(s)$ bestimmt; ich nenne sie die *Eigenwerte* bez. *Eigenfunktionen der polaren Integralgleichung* (49). Den Eigenwerten und Eigenfunktionen einer polaren Integralgleichung kommen die entsprechenden Eigenschaften zu, wie wir sie oben in Abschnitt XIV (S. 457) im Falle der orthogonalen Integralgleichung gefunden haben. Insbesondere erkennen wir durch ganz analoge Betrachtungen, daß die zur polaren Integralgleichung (49) gehörige homogene polare Integralgleichung (64) nur für diese Eigenwerte $\lambda = \lambda_p$ eine nicht verschwindende Lösung besitzt und daß dann die zu λ_p gehörigen polaren Eigenfunktionen bez. deren lineare Kombinationen auch die einzigen Lösungen der homogenen Integralgleichung (64) sind.

Besitzt eine polare Integralgleichung nur eine endliche Anzahl von Eigenwerten $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, so folgt aus dem Entwicklungssatze wegen

$$(\pm 1)_p \int_a^b f(s) V(s) \pi_p(s) ds = \frac{1}{\lambda_p |\lambda_p|} \int_a^b V(s) \pi_p(s) g(s) ds, \quad (p = 1, \dots, n)$$

sofort

$$\begin{aligned} f(s) &= \int_a^b VKVK(s, r) g(r) dr \\ &= \frac{1}{\lambda_1 |\lambda_1|} \int_a^b V(r) \pi_1(r) g(r) dr \cdot \pi_1(s) + \dots + \frac{1}{\lambda_n |\lambda_n|} \int_a^b V(r) \pi_n(r) g(r) dr \cdot \pi_n(s) \end{aligned}$$

und da diese Gleichung für jede stetige Funktion $g(r)$ statthaben muß, so ergibt sich

$$VKVK(s, t) = V(t) \left\{ \frac{1}{\lambda_1 |\lambda_1|} \pi_1(s) \pi_1(t) + \dots + \frac{1}{\lambda_n |\lambda_n|} \pi_n(s) \pi_n(t) \right\}$$

oder nach Multiplikation mit $V(s)$

$$\int_a^b K(s, r) V(r) K(r, t) dr = V(s) V(t) \left\{ \frac{1}{\lambda_1 |\lambda_1|} \pi_1(s) \pi_1(t) + \dots + \frac{1}{\lambda_n |\lambda_n|} \pi_n(s) \pi_n(t) \right\}$$

d. h. $K(s, t)$ ist eine derartige Funktion von s, t , daß, wenn man die Funktion

$$KVK(s, t) = \int_a^b K(s, r) V(r) K(r, t) dr$$

bildet und darin eine der beiden Variablen, etwa t , als Parameter auf faßt, diese Funktion $KVK(s, t)$ für beliebige t nur n linear unabhängige Funktionen der anderen Variablen darzustellen vermag; insbesondere ist gewiß ein Eigenwert der polaren Integralgleichung immer vorhanden, wenn nicht $KVK(s, t)$ identisch in s, t verschwindet.

Die letzte Aussage gestattet die Umkehrung. In der Tat, verschwindet $KVK(s, t)$ identisch in s, t und besäße dann die homogene polare Integralgleichung (64) für irgend einen Wert von λ eine Lösung $\varphi(s)$, so würde durch Multiplikation derselben mit $K(r, s)V(s)$ und Integration nach s

$$\int_a^b K(r, s) \varphi(s) ds - \lambda \int_a^b KVK(r, t) \varphi(t) dt = 0,$$

mithin

$$\int_a^b K(r, s) \varphi(s) ds = 0$$

und wegen (64)

$$\varphi(s) = 0$$

folgen, d. h. die polare Integralgleichung besitzt gewiß keinen Eigenwert, wenn $KVK(s, t)$ identisch verschwindet.

Nehmen wir beispielsweise das Intervall $a = 0$ bis $b = 1$,

$$V(s) = +1 \quad \text{für } 0 \leq s < \frac{1}{2},$$

$$V(s) = -1 \quad \text{für } \frac{1}{2} \leq s \leq 1$$

und

$$K(s, t) = K(s + \frac{1}{2}, t) = K(s, t + \frac{1}{2}),$$

so gewinnen wir eine polare Integralgleichung mit nicht verschwindendem Kern $K(s, t)$, die keinen Eigenwert besitzt, da, wie leicht erkannt wird, die Funktion $KVK(s, t)$ identisch verschwindet.

Wird von dem Kern $K(s, t)$ der vorgelegten polaren Integralgleichung vorausgesetzt, daß er ein allgemeiner ist, so läßt sich leicht zeigen, daß, wenn $f(s)$ eine beliebige stetige Funktion und ε irgend eine noch so kleine positive Größe bedeutet, stets mittelst

geeigneter Koeffizienten eine solche lineare Kombination $f^*(s)$ aus einer endlichen Anzahl der Eigenfunktionen $\pi_1(s), \pi_2(s), \dots$ gebildet werden kann, daß

$$\int_a^b (f(s) - f^*(s))^2 ds < \epsilon$$

ausfällt. Ferner ist dann die quadratische Form $K(x)$ abgeschlossen (S. 461) und wir können daher in der obigen Entwicklung an Stelle des Satzes VIII* meiner vierten Mitteilung den Satz VIII derselben Mitteilung (S. 209) anwenden; wir finden so, daß in diesem Falle die polare Integralgleichung sowohl *unendlichviele positive als auch unendlichviele negative Eigenwerte besitzt*.

Wie man unmittelbar sieht, bleiben die sämtlichen Entwicklungen und Resultate der Abschnitte XIII, XIV, XV gewiß dann gültig, wenn der Kern $K(s, t)$ Singularitäten von niederer als der $\frac{1}{2}$ ten Ordnung besitzt — in dem Sinne, den ich in Abschnitt VI der ersten Mitteilung (S. 81) festgesetzt habe; denn dann bleibt $(K(s, t))^2$ integrierbar und daher die aus $K(s, t)$ entstehende bilineare bez. quadratische Form stetig.

Daß aber sogar im wesentlichen die absolute Integrabilität des Kerns — wenn dieser bei $s = t$ unendlich wird — für die Gültigkeit der Theorie genügt, werde ich in einer folgenden Mitteilung beweisen; hier sei nur erwähnt, daß dieser Beweis wiederum in der einfachsten Weise mittelst meiner Methode der unendlichvielen Variablen durch eine geringe Modifikation des obigen Verfahrens gelingt, während, wie mir scheint, alle bisher zur Auflösung der Integralgleichungen benutzten Methoden, insbesondere auch die Methode von Fredholm nicht anwendbar ist, da für einen solchen Kern die im Nenner der „Fredholmschen Resolvente“ auftretende Potenzreihe nicht konvergieren muß und auch für keinen der durch Iteration entstehenden Kerne die Konvergenz der entsprechenden Potenzreihe stattzufinden braucht. Um mittelst meiner Methode der unendlichvielen Variablen die Lösung der Integralgleichung in diesem Falle zu erzielen, bedienen wir uns des Satzes, daß die aus einem Kern $K(s, t)$ entspringende Bilinearform mit unendlichvielen Variablen gewiß stetig ausfällt, sobald die Singularität des Kerns von der Art wie $f(s-t)$ ist, wo $f(x)$ eine bei $x = 0$ absolut integrable, sonst stetige Funktion bedeutet. Man hat alsdann zum Beweise nur nötig, diejenige Integralgleichung heranzuziehen, der die Funktion

$$\psi(s) = \int_a^s \varphi(s) ds$$

genügt.

XVI.

Anwendung der Theorie der polaren Integralgleichungen auf Differentialgleichungen und auf Systeme von simultanen Differentialgleichungen.

Die im vorigen Abschnitt XV gefundene Entwicklung willkürlicher Funktionen, die nach polaren Funktionen fortschreiten, bildet eine wesentliche Ergänzung der bekannten Entwicklungen nach orthogonalen Funktionen; insbesondere kommen in der Theorie der Differentialgleichungen polare Funktionensysteme neben den orthogonalen Systemen zur Anwendung und erweisen sich dann als ein ebenso notwendiges Hilfsmittel, wie die in der Litteratur bisher allein behandelten orthogonalen Funktionensysteme.

So ist bisher in der bekannten Sturm-Liouvilleschen Theorie der Differentialgleichung¹⁾

$$(68) \quad \frac{d\left(p \frac{du}{dx}\right)}{dx} + (q + \lambda k)u = 0$$

stets die Voraussetzung gemacht worden, daß k eine im betrachteten Intervalle a bis b positive Funktion sei²⁾. Lassen wir diese Voraussetzung fallen und nehmen vielmehr an, daß k eine stetige Funktion sei, die im Intervalle a bis b eine endliche Anzahl von Malen ihr Vorzeichen wechselt, so führt, wenn $q \leq 0$ ausfällt, die in meiner zweiten Mitteilung dargelegte Methode nicht wie dort auf eine orthogonale, sondern auf eine polare Integralgleichung mit definitem Kern und, da dieser Kern überdies allgemein ist, so zeigt die im vorigen Abschnitte XV begründete Theorie, daß die Differentialgleichung (68) nunmehr sowohl für unendlichviele positive, wie für unendlichviele negative Werte des Parameters λ — die sogenannten Eigenwerte — Lösungen besitzt, die den betreffenden homogenen Randbedingungen genügen und die Eigenfunktionen der Differentialgleichung heißen mögen. Diese Eigenfunktionen bilden, von dem Faktor $\sqrt{|k|}$ abgesehen, ein polares Funktionensystem und es folgt der Satz, daß jede viermal stetig differenzierbare Funktion, die in den Randpunkten a, b und den Nullpunkten von k gewisse Bedingungen erfüllt, sich in eine nach jenen Eigenfunktionen fortschreitende Reihe entwickeln läßt. Wir erkennen somit, daß alle wesentlichen Aussagen der Sturm-Liouvilleschen

1) Vergl. meine zweite Mitteilung S. 226.

2) Vgl. indeß Böcher, Bulletin of the Amer. Math. Soc., Vol. IV (1898), pag. 367, wo das die Gleichung $y'' = \varphi(x, \lambda)y$ betreffende Oszillationstheorem bewiesen wird.

Theorie unabhängig von der Voraussetzung des definiten Charakters der Funktion k gültig bleiben, wenn nur die Funktion p den definiten Charakter besitzt und $q \leq 0$ ist.

Die in meiner zweiten Mitteilung (S. 240) gegebene Theorie der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} + (q + \lambda k)u = 0$$

gestattet nunmehr die entsprechende Erweiterung auf den Fall, daß die stetige Funktion k in einer endlichen Anzahl von regulär begrenzten Teilgebieten innerhalb des Gebietes J verschiedene Vorzeichen besitzt. Wir erkennen wiederum genau auf dem eben angedeuteten Wege, daß diese partielle Differentialgleichung sowohl für unendlichviele positive, wie für unendlichviele negative Werte des Parameters λ der betreffenden homogenen Randbedingung genügende Lösungen besitzt¹⁾, nach denen sich gewiß eine jede viermal stetig differenzierbare Funktion entwickeln läßt, wenn sie auf dem Rande sowie in den Grenzkurven jener Teilgebiete gewisse leicht anzugebenden Bedingungen erfüllt.

Die in meiner zweiten Mitteilung entwickelte Theorie der linearen gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung läßt sich auch auf Systeme von simultanen linearen Differentialgleichungen ausdehnen. Ich will dies an dem Beispiel des Systems zweier Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit einer unabhängigen Variablen zeigen.

Es seien $u_1(x)$, $u_2(x)$ die zu bestimmenden Funktionen der unabhängigen Variablen x und

$$\begin{aligned} Q(u'_1, u'_2, u_1, u_2) = & p_{11}(x)u_1'^2 + 2p_{12}(x)u'_1u'_2 + p_{22}u_2'^2 \\ & + 2q_{11}(x)u'_1u_1 + 2q_{12}u'_1u_2 + 2q_{21}u'_2u_1 + 2q_{22}u'_2u_2 \\ & + r_{11}u_1^2 + 2r_{12}u_1u_2 + r_{22}u_2^2 \end{aligned}$$

ein homogener quadratischer Ausdruck in u_1 , u_2 und den ersten Ableitungen

$$u'_1 = \frac{du_1(x)}{dx}, \quad u'_2 = \frac{du_2(x)}{dx},$$

dessen Koeffizienten p_{11} , p_{12} , p_{22} , q_{11} , q_{12} , q_{21} , q_{22} , r_{11} , r_{12} , r_{22} gegebene stetige Funktionen von x sind und worin überdies $p_{11}p_{22} - p_{12}^2$ für keinen Wert des Intervalles $x = a$ bis $x = b$ verschwinden soll.

1) Die Existenz dieser Funktionen für die partielle Differentialgleichung $\Delta u + \lambda k u = 0$ hat bereits M. Mason nach einer von mir herrührenden Methode gezeigt; Journ. de Math. 1904.

Durch Nullsetzen der ersten Variation des Integrals

$$D(u_1, u_2) = \int_a^b Q(u'_1, u'_2, u_1, u_2) dx$$

entsteht das System der zwei linearen Differentialgleichungen

$$(69) \quad L_1(u_1, u_2) = 0, \quad L_2(u_1, u_2) = 0,$$

wenn zur Abkürzung

$$(70) \quad L_1(u) = L_1(u_1, u_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dx} \frac{\partial Q}{\partial u'_1} - \frac{\partial Q}{\partial u_1} \right),$$

$$L_2(u) = L_2(u_1, u_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{dx} \frac{\partial Q}{\partial u'_2} - \frac{\partial Q}{\partial u_2} \right)$$

gesetzt wird.

Bedeutend v_1, v_2 wiederum zwei Funktionen von x , so finden wir durch Anwendung der Produktintegration das Analogon der Greenschen Formel, wie folgt

$$(71) \quad \int_a^b \{v_1 L_1(u) - u_1 L_1(v) + v_2 L_2(u) - u_2 L_2(v)\} dx \\ = \frac{1}{2} \left[v_1 \frac{\partial Q}{\partial u'_1} - u_1 \frac{\partial Q}{\partial v'_1} + v_2 \frac{\partial Q}{\partial u'_2} - u_2 \frac{\partial Q}{\partial v'_2} \right]_a^b.$$

Wir wollen nun die Lösungen $u_1(s), u_2(s)$ der Differentialgleichungen (69) homogenen Randbedingungen nach Analogie der von mir in der zweiten Mitteilung (S. 216—217) aufgestellten Bedingungen I—V unterwerfen. Der Kürze halber ziehen wir jedoch hier nur die Forderung des Verschwindens beider Funktionen an den Randpunkten a, b , also die Randbedingungen

$$(72) \quad \begin{aligned} u_1(a) &= 0, & u_1(b) &= 0, \\ u_2(a) &= 0, & u_2(b) &= 0 \end{aligned}$$

in Betracht. Wir nehmen nunmehr an, es gäbe zwei den Parameter ξ enthaltende Systeme von Lösungen der Differentialgleichungen (69)

$$(73) \quad \begin{aligned} u_1 &= G_{11}(x, \xi), & u_1 &= G_{12}(x, \xi), \\ u_2 &= G_{21}(x, \xi), & u_2 &= G_{22}(x, \xi) \end{aligned}$$

von folgender Beschaffenheit:

1. Die vier Funktionen $G_{11}, G_{21}, G_{12}, G_{22}$ sind sämtlich zweimal stetig differenzierbare Funktionen für alle x mit Ausnahme der Stelle $x = \xi$ innerhalb des Intervalles a bis b ; für $x = \xi$

sind jene vier Funktionen vielmehr von der Gestalt

$$\begin{aligned} G_{11}(x, \xi) &= -\frac{1}{2} \pi_{11}(\xi) |x - \xi| + S_{11}(x), & G_{12}(x, \xi) &= -\frac{1}{2} \pi_{12}(\xi) |x - \xi| + S_{12}(x), \\ G_{21}(x, \xi) &= -\frac{1}{2} \pi_{21}(\xi) |x - \xi| + S_{21}(x), & G_{22}(x, \xi) &= -\frac{1}{2} \pi_{22}(\xi) |x - \xi| + S_{22}(x), \end{aligned}$$

wo $\pi_{11}, \pi_{12}, \pi_{21}, \pi_{22}$ die aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} \pi_{11} p_{11} + \pi_{21} p_{12} &= 1, & \pi_{12} p_{11} + \pi_{22} p_{12} &= 0, \\ \pi_{11} p_{12} + \pi_{21} p_{22} &= 0, & \pi_{12} p_{12} + \pi_{22} p_{22} &= 1 \end{aligned}$$

zu bestimmenden Funktionen des Parameters ξ und $S_{11}, S_{21}, S_{12}, S_{22}$ stetig differenzierbare Funktionen von x sind.

2. Die beiden Funktionenpaare G_{11}, G_{21} und G_{12}, G_{22} genügen identisch in ξ den Randbedingungen (72).

Das System der vier Funktionen (73) heiße dann *das Greensche System fur die Differentialausdrücke L_1, L_2 bei den Randbedingungen (72)*.

Setzen wir in der Greenschen Formel (71)

$$\begin{aligned} u_1 &= G_{11}(x, \xi), & v_1 &= G_{11}(x, \xi^*), \\ u_2 &= G_{21}(x, \xi), & v_2 &= G_{21}(x, \xi^*), \end{aligned}$$

ferner

$$\begin{aligned} u_1 &= G_{11}(x, \xi), & v_1 &= G_{12}(x, \xi^*), \\ u_2 &= G_{21}(x, \xi), & v_2 &= G_{22}(x, \xi^*) \end{aligned}$$

und endlich

$$\begin{aligned} u_1 &= G_{12}(x, \xi), & v_1 &= G_{12}(x, \xi^*), \\ u_2 &= G_{22}(x, \xi), & v_1 &= G_{22}(x, \xi^*), \end{aligned}$$

so finden wir leicht das *Symmetriegesetz des Greenschen Systems der Differentialausdrücke L_1, L_2*

$$\begin{aligned} G_{11}(x, \xi) &= G_{11}(\xi, x), \\ G_{12}(x, \xi) &= G_{21}(\xi, x), \\ G_{22}(x, \xi) &= G_{22}(\xi, x). \end{aligned}$$

Bezeichnen nun $\varphi_1(x), \varphi_2(x)$ gegebene stetige Funktionen der Variablen x und verstehen wir unter $f_1(x), f_2(x)$ Lösungen der inhomogenen Differentialgleichungen

$$(74) \quad \begin{aligned} L_1(f_1, f_2) &= -\varphi_1(x), \\ L_2(f_1, f_2) &= -\varphi_2(x), \end{aligned}$$

die durchweg innerhalb des Intervalles stetig differenzierbar sind und den Randbedingungen (72) genügen, so finden wir mit Hilfe der Greenschen Formel (71) ebenfalls leicht

$$(75) \quad \begin{aligned} f_1(x) &= \int_a^b \{ G_{11}(x, \xi) \varphi_1(\xi) + G_{12}(x, \xi) \varphi_2(\xi) \} d\xi, \\ f_2(x) &= \int_a^b \{ G_{21}(x, \xi) \varphi_1(\xi) + G_{22}(x, \xi) \varphi_2(\xi) \} d\xi. \end{aligned}$$

Umgekehrt, die so dargestellten Funktionen $f_1(x)$, $f_2(x)$ sind Lösungen von (74) und genügen zugleich den Randbedingungen (72).

Wir definieren jetzt folgende Funktion von x bez. x, ξ in dem Intervalle a bis $2b - a$:

$$\begin{aligned} f(x) &= f_1(x) && \text{für } a \leq x < b, \\ &= f_2(x - b + a) && \text{„ } b \leq x \leq 2b - a, \\ \varphi(x) &= \varphi_1(x) && \text{„ } a \leq x < b, \\ &= \varphi_2(x - b + a) && \text{„ } b \leq x \leq 2b - a, \\ G(x, \xi) &= G_{11}(x, \xi) && \text{„ } a \leq x < b, \quad a \leq \xi < b, \\ &= G_{12}(x, \xi - b + a) && \text{„ } a \leq x < b, \quad b \leq \xi \leq 2b - a, \\ &= G_{21}(x - b + a, \xi) && \text{„ } b \leq x \leq 2b - a, \quad a \leq \xi < b, \\ &= G_{22}(x - b + a, \xi - b + a) && \text{„ } b \leq x \leq 2b - a, \quad b \leq \xi \leq 2b - a. \end{aligned}$$

Alsdann stellen sich die Integralgleichungen (75) in der Gestalt der einen Integralgleichung dar:

$$(76) \quad f(x) = \int_a^{2b-a} G(x, \xi) \varphi(\xi) d\xi.$$

Die Funktion $G(x, \xi)$ ist nach dem vorhin aufgestellten Symmetriengesetz symmetrisch in Bezug auf die beiden Variablen x, ξ ; sie stellt überdies einen Kern dar, der, wie wir aus (74) schließen, abgeschlossen und allgemein ist.

Wir betrachten nun die durch Einfügung eines Parameters λ erweiterten simultanen Differentialausdrücke

$$(77) \quad \begin{aligned} A_1(u_1, u_2) &= L_1(u_1, u_2) + \lambda(k_{11}(x)u_1 + k_{12}(x)u_2), \\ A_2(u_1, u_2) &= L_2(u_1, u_2) + \lambda(k_{21}(x)u_1 + k_{22}(x)u_2), \end{aligned}$$

wo $k_{11}, k_{12} = k_{21}, k_{22}$ gegebene stetige Funktionen von x sein mögen, deren Determinante $k_{11}k_{22} - k_{12}^2$ nur in einer endlichen Zahl von Teilintervallen verschiedene Vorzeichen besitzt.

Wir lösen nun die Gleichungen

$$(78) \quad \begin{aligned} v_1 &= k_{11}u_1 + k_{12}u_2, \\ v_2 &= k_{21}u_1 + k_{22}u_2 \end{aligned}$$

nach u_1, u_2 auf, wie folgt

$$(79) \quad \begin{aligned} u_1 &= \kappa_{11}v_1 + \kappa_{12}v_2, \\ u_2 &= \kappa_{21}v_1 + \kappa_{22}v_2 \end{aligned}$$

und bestimmen dann $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{22}$ als irgendwelche Funktionen von x derart, daß, wenn

$$(80) \quad \begin{aligned} v_1 &= \alpha_{11} \varphi_1 + \alpha_{12} \varphi_2, \\ v_2 &= \alpha_{21} \varphi_1 + \alpha_{22} \varphi_2 \end{aligned}$$

gesetzt wird, in φ_1, φ_2 die Identität

$$(81) \quad \kappa_{11} v_1^2 + 2\kappa_{12} v_1 v_2 + \kappa_{22} v_2^2 = V_1(x) \varphi_1^2 + V_2(x) \varphi_2^2$$

besteht, wo $V_1(x), V_2(x)$ Funktionen von x sein sollen, die nur die Werte $+1$ oder -1 annehmen. Die Substitution (80) möge ferner die Identität

$$(82) \quad \begin{aligned} &G_{11} v_1(x) v_1(\xi) + G_{12} v_1(x) v_2(\xi) + G_{21} v_2(x) v_1(\xi) + G_{22} v_2(x) v_2(\xi) \\ &= H_{11} \varphi_1(x) \varphi_1(\xi) + H_{12} \varphi_1(x) \varphi_2(\xi) + H_{21} \varphi_2(x) \varphi_1(\xi) + H_{22} \varphi_2(x) \varphi_2(\xi) \end{aligned}$$

liefern, wo $H_{11}, H_{12}, H_{21}, H_{22}$ Funktionen von x, ξ werden; endlich bezeichne $H(x, \xi)$ diejenige symmetrische Funktion von x, ξ im Intervalle a bis $2b-a$, die aus $H_{11}, H_{12}, H_{21}, H_{22}$ ebenso gebildet ist, wie vorhin $G(x, \xi)$ aus $G_{11}, G_{12}, G_{21}, G_{22}$.

Damit haben wir die Mittel gewonnen zur Erledigung der Frage, ob die homogenen Differentialgleichungen

$$(83) \quad A_1(u_1, u_2) = 0, \quad A_2(u_1, u_2) = 0$$

außer Null Lösungen besitzen, die zugleich den Randbedingungen genügen. In der Tat aus

$$\begin{aligned} L_1(u_1, u_2) &= -\lambda(k_{11}u_1 + k_{12}u_2), \\ L_2(u_1, u_2) &= -\lambda(k_{21}u_1 + k_{22}u_2) \end{aligned}$$

folgt nach (74), (75)

$$u_1(x) = \lambda \int_a^b \{ G_{11}(x, \xi) (k_{11}(\xi) u_1(\xi) + k_{12}(\xi) u_2(\xi)) + G_{12}(x, \xi) (k_{21}(\xi) u_1(\xi) + k_{22}(\xi) u_2(\xi)) \} d\xi,$$

$$u_2(x) = \lambda \int_a^b \{ G_{21}(x, \xi) (k_{11}(\xi) u_1(\xi) + k_{12}(\xi) u_2(\xi)) + G_{22}(x, \xi) (k_{21}(\xi) u_1(\xi) + k_{22}(\xi) u_2(\xi)) \} d\xi,$$

oder nach Ausführung der Substitution (78)

$$\kappa_{11}(x) v_1(x) + \kappa_{12}(x) v_2(x) = \lambda \int_a^b \{ G_{11}(x, \xi) v_1(\xi) + G_{12}(x, \xi) v_2(\xi) \} d\xi,$$

$$\kappa_{21}(x) v_1(x) + \kappa_{22}(x) v_2(x) = \lambda \int_a^b \{ G_{21}(x, \xi) v_1(\xi) + G_{22}(x, \xi) v_2(\xi) \} d\xi.$$

Wenden wir endlich auf die Funktionen v_1, v_2 die Substitution (80) an und kombinieren diese Gleichungen entsprechend, so erhalten dieselben unter Zuziehung von (81), (82) die Gestalt

$$V_1(x) \varphi_1(x) = \lambda \int_a^b \{ H_{11}(x, \xi) \varphi_1(\xi) + H_{12}(x, \xi) \varphi_2(\xi) \} d\xi,$$

$$V_2(x) \varphi_2(x) = \lambda \int_a^b \{ H_{21}(x, \xi) \varphi_1(\xi) + H_{22}(x, \xi) \varphi_2(\xi) \} d\xi,$$

oder

$$(84) \quad V(x) \varphi(x) - \lambda \int_a^{2b-a} H(x, \xi) \varphi(\xi) d\xi = 0,$$

wo φ, H die festgesetzte Bedeutung haben und $V(x)$ durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} V(x) &= V_1(x), & a \leq x \leq b, \\ &= V_2(x-b+a), & b \leq x \leq 2b-a \end{aligned}$$

definiert ist.

Aus (84) haben wir zunächst φ zu bestimmen und daraus die Funktionenpaare φ_1, φ_2 , alsdann nach (80) v_1, v_2 und schließlich aus (79) die gesuchten Integrale u_1, u_2 von (83) zu entnehmen. Hinsichtlich des Charakters der Integralgleichung (84) sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $V(x)$ für alle x dasselbe Vorzeichen darstellt oder nicht.

Der erste Fall tritt ein, wenn die quadratische Form

$$k_{11} u_1^2 + 2k_{12} u_1 u_2 + k_{22} u_2^2$$

für alle Argumente x positiv oder negativ definit ausfällt, d. h. wenn für alle x

$$(85) \quad k_{11}(x) k_{22}(x) - k_{12}^2(x) > 0$$

ist. Die Integralgleichung (84) ist dann eine orthogonale und es gibt meiner Theorie zufolge *unendlichviele Werte von λ — die Eigenwerte $\lambda^{(p)}$ —*, für die Lösungen der verlangten Art vorhanden sind — die zugehörigen *Eigenfunktionenpaare $u_1^{(p)}, u_2^{(p)}$ jenes Differentialgleichungssystems* (83). Jedes Paar zweimal stetig differenzierbarer, in den Randpunkten verschwindender Funktionen $f_1(x), f_2(x)$ läßt sich in Reihen nach jenen Eigenfunktionenpaaren simultan mit gleichen Fourier-Koeffizienten entwickeln wie folgt

$$\begin{aligned} f_1(x) &= c_1 u_1^{(1)}(x) + c_2 u_1^{(2)}(x) + \dots, \\ f_2(x) &= c_1 u_2^{(1)}(x) + c_2 u_2^{(2)}(x) + \dots \end{aligned}$$

Ist die Bedingung (85) nicht erfüllt, so wird $V(x)$ gewiß beide Werte $+1$ und -1 annehmen. Die Integralgleichung (84) ist dann gewiß eine polare Integralgleichung mit definitivem Kern, sobald die quadratische Form $Q(u'_1, u'_2, u_1, u_2)$ für alle Variablenwerte x hinsichtlich der vier Argumente u'_1, u'_2, u_1, u_2 positiv definiten oder negativ definiten Charakter hat. Ist diese Bedingung erfüllt, so findet die in Abschnitt XV entwickelte Theorie der polaren Inte-

gralgleichung Anwendung und wir erkennen, daß es wiederum unendlichviele und zwar sowohl *unendlichviele positive als auch unendlichviele negative Werte von λ — die Eigenwerte —* gibt, für die Lösungen von der verlangten Art vorhanden sind — die zugehörigen *Eigenfunktionenpaare jenes Differentialgleichungssystems* (83). Jedes Paar viermal stetig differenzierbarer Funktionen, die in Randpunkten und in den Nullstellen von $k_{11}k_{22} - k_{12}^2$ gewissen Bedingungen genügen, läßt sich in Reihen nach jenen Eigenfunktionenpaaren simultan mit gleichen Fourier-Koeffizienten entwickeln.

Daß es für die simultanen Differentialgleichungen (69) stets ein Greensches Funktionensystem ev. im erweiterten Sinne (vgl. meine zweite Mitteilung S. 219) gibt, wird in derselben Weise gezeigt, wie im Falle einer einzigen Differentialgleichung.

Eine genau entsprechende Behandlung gestatten die Systeme simultaner partieller Differentialgleichungen.

Was die Konstruktion Greenscher Funktionen für simultane partielle Differentialausdrücke betrifft, so können wir uns desselben Verfahrens bedienen, das ich in meiner zweiten Mitteilung für einen einzelnen linearen partiellen Differentialausdruck entwickelt habe ¹⁾. Dieses Verfahren erfordert aber nicht nur, daß der vorgelegte Differentialausdruck die Normalform besitzt, sondern es setzt auch die Kenntnis der Greenschen Funktion für den Ausdruck \mathcal{A} voraus — zwei Umstände, die die Verallgemeinerungsfähigkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigen. Es ist daher die Bemerkung von Wichtigkeit, daß bei jenem Verfahren die Eigenschaft der Greenschen Funktion, der Gleichung $\mathcal{A} = 0$ zu genügen, garnicht wesentlich benutzt wird, und daher in demselben die Greensche Funktion sich durch irgend eine Funktion der Variabelnpaare $xy, \xi\eta$ ersetzen läßt, die nur die übrigen für das Verfahren wesentlichen Eigenschaften der Greenschen Funktion besitzt. Auf diese Weise entsteht ein neues Verfahren, welches, wie mir scheint, eine sehr weite Anwendungsfähigkeit besitzt, indem dasselbe auch zum Ziele führt, wenn die Glieder zweiter Ordnung in den partiellen Differentialgleichungen nicht in der üblichen Normalform vorgelegt sind, ja sogar auch auf Differentialgleichungen erster Ordnung, sowie auf partielle Differentialgleichungen von parabolischem und hyperbolischem Typus mit vollem Erfolge anwendbar ist.

1) Dieses Gött. Nachr. 1904, S. 247—250 dargelegte Verfahren ist dasselbe, dessen sich neuerdings auch É. Picard (Rendiconti del circolo matematico di Palermo, t. XXII, 1906, S. 250—254) zur Lösung der linearen partiellen Differentialgleichung, die auch erste Ableitungen enthält, bedient hat.

Fig. 1.
DALMATIEN, N. S. 1. VI. 06.
900 - 1000 Km.

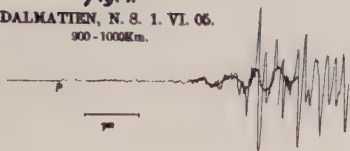


Fig. 2.
CALABRIEN, E. W. 8. IX. 06.
1600 Km.

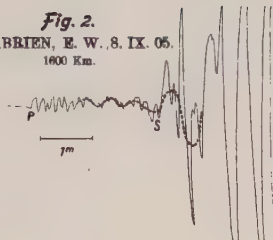


Fig. 3.
N. S. 19. III. 06.
3000 Km.

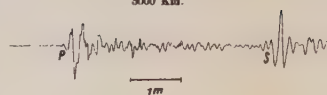


Fig. 5^a N. S. 22. I. 06.



Fig. 5^a SAN FRANCISCO, 18. IV. 06. 9000 Km. (Vertical Komponente.)



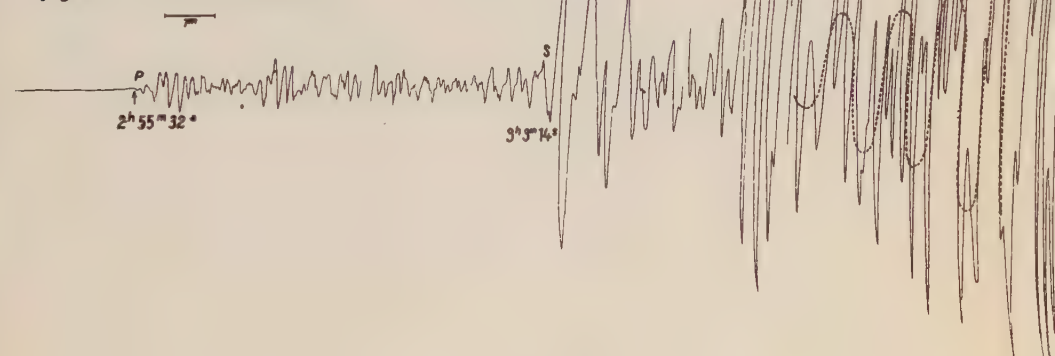
Fig. 6^a N. S. 1. VI. 06. 14-15000 Km.



Fig. 6^b N. S. 1. VI. 06. (100 kgr. Pendel.)



Fig. 7^a N. S. 23. VII. 06. MONGOLEI.



S. Angenheister, Seismische Registrierungen, Göttingen 1905.

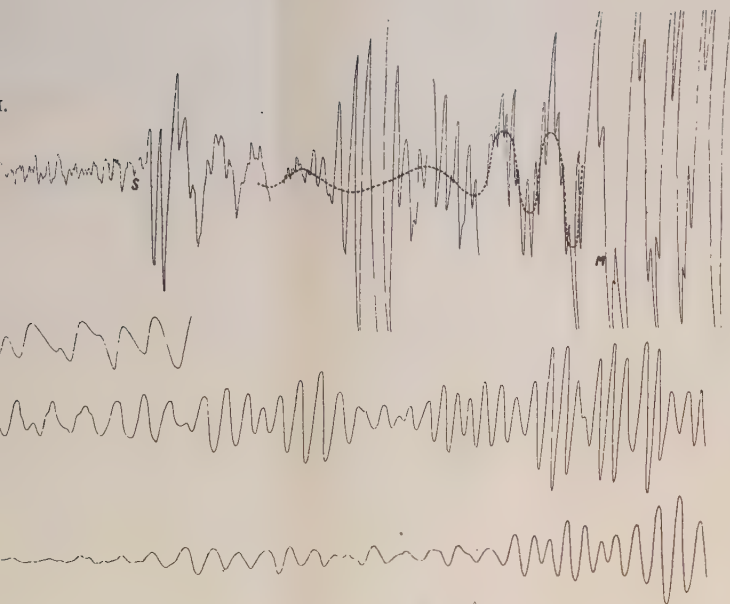


Fig. 4^b
N. S. 9. VII. 05.

1^m

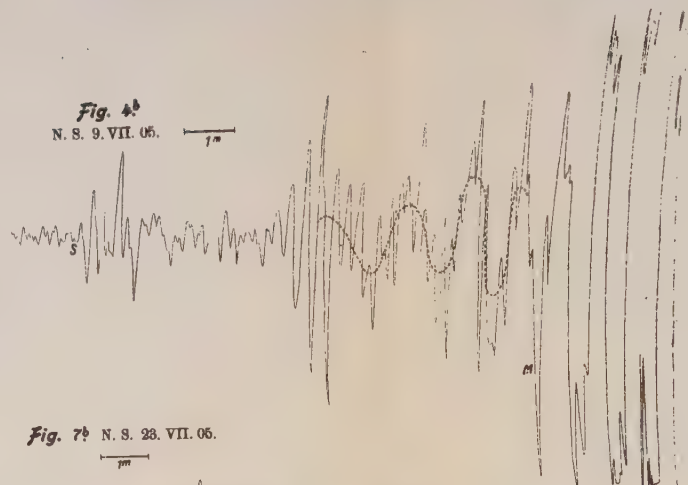


Fig. 7^b N. S. 23. VII. 05.

1^m

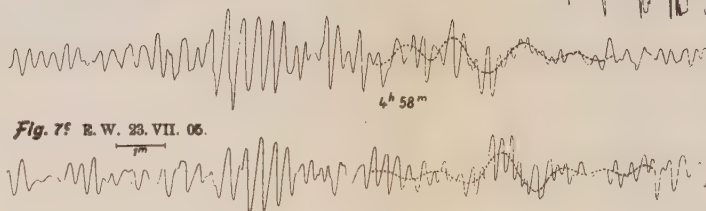


Fig. 7^c E. W. 23. VII. 05.

1^m

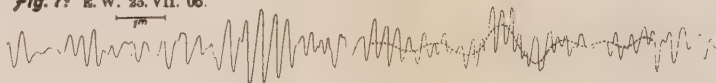


Fig. 9.

10^s



Fig. 8^b
E. W. 8. IX. 05.

1^m

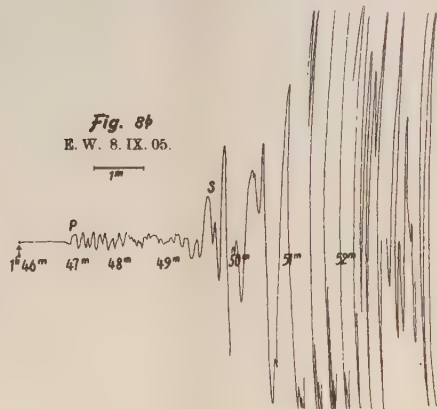
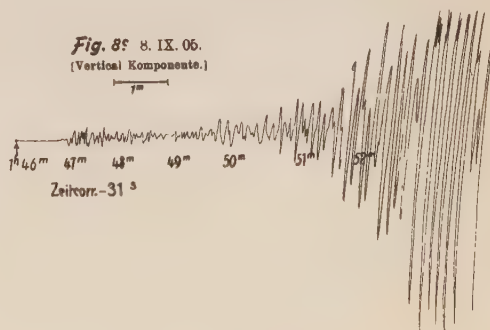


Fig. 8^c 8. IX. 05.
(Vertical Komponente.)

1^m



Zeitcorr. - 31^s

Fig. 10. Schwebungen.

10^s



Ueber scheinbare und wirkliche Transgressionen.

Von

A. von Koenen.

Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1906.

Der Ausdruck *Transgression* oder „übergreifende Lagerung“ ist in vielen Fällen angewendet worden, wo, verbunden mit mehr oder minder deutlicher Diskordanz, eine Lücke in der Aufeinanderfolge von Schichten oder Schichtenfolgen vorhanden war, gleichviel in welchem Umfange und in welcher Ausdehnung, fast immer aber ohne weiteres Eingehen auf das Wesen und die Ursache dieser Erscheinung. In vielen Fällen hat jedenfalls die Anschauung vorgewaltet, daß die Transgression durch eine weitere räumliche Ausdehnung des betreffenden Meeres bedingt sei, aus welchem die übergreifenden Schichten abgelagert wurden.

Dies mag ja nun häufig genug zutreffen, aber dann sicher nur für einzelne Gegenden, und „allgemeine Transgressionen“, wie z. B. die des Cenoman so vielfach bezeichnet wird, scheinen mir doch wenig wahrscheinlich zu sein. Dazu wäre erforderlich, daß der Meeresspiegel allgemein gestiegen wäre, und das würde nur dann denkbar sein, wenn die Meere durchschnittlich weniger tief geworden wären, also der Boden besonders der tieferen Meere sich gehoben hätte. Dies würde aber unseren Anschauungen über die ganze Erdgeschichte wenig entsprechen; wissen wir doch, daß im Laufe der Zeiten die Gebirge immer höher emporgeschoben worden sind, und die Meere dürften entsprechend tiefer geworden sein. Viel eher dürfte anzunehmen sein, daß ein Vorrücken des Meeres in einer Gegend mindestens mit dem Zurückweichen desselben in einer anderen in ursächlichem Zusammenhange stände, daß also eine Oscillation oder Undulation der Erdoberfläche erfolgt wäre,

wie sie auch jetzt noch an einzelnen Küsten Statt findet oder in ziemlich jungen Zeiten Statt gefunden hat. Es dürfte für manche sogenannte Transgressionen aber vor Allem Folgendes in Betracht zu ziehen sein.

Alles Material, das vom Meere sowie von Flüssen etc. abgelagert wird und früher abgelagert worden ist, muß von anderen Stellen fortgeführt worden sein durch Abrasion, Abspülung oder Erosion, oder mit anderen Worten: Jede Ablagerung von Gesteinen bedingt eine Abtragung von solchen an mehr oder minder entfernten Stellen.

Die Abtragung kann aber mehr oder minder lange Zeit Statt finden und hat dann eine Lücke in der Schichtenreihe im Gefolge. Dasselbe ist aber auch da schon der Fall, wo vielfach wechselnd Abtragung und Ablagerung annähernd gleich stark sind, wie ja an einzelnen Küsten bei Seewind das Meer stark abspült, bei Landwind aber wieder anlagert; auch Meeresströmungen mögen hierbei mitwirken. Auf solche Weise dürften gelegentliche Lücken in den Jurabildungen Englands entstanden sein, wie sie von Buckmann, Blake etc. beschrieben worden sind, und auch im norddeutschen Jura fehlt dergleichen keineswegs. So fand schon Denckmann (Geognost. Verhältnisse von Dörnten S. 16), daß die Phosphorite des oberen Lias bei Dörnten „bereits auf sekundärer Lagerstätte ruhen“, und führte dies weiter aus (Studien im deutschen Lias, Jahrb. Geol. Landesanstalt für 1892 S. 98), indem er zeigte, daß bei Salzgitter zwischen den eigentlichen Posidonienschiefen des Lias und der Phosphoritzone mit der Fauna der Jurensis-Zone nur stellenweise die Dörntener Schiefer und die Schichten mit *Harp. dispansum* und *Lyt. Germaini* noch vorhanden sind. Vor einigen Jahren wurden ferner bei einem Hausbau in Wenzen (südlich der Hilsmulde) die Kalkbänke mit *Aegoceras capricornu*, *Lyt. fimbriatum* etc. aufgeschlossen und enthielten zum Theil grobe Konglomerate mit Geröllen von Nuß- bis Ei-Größe, so daß hier in der Nähe festere Gesteine abgetragen worden sein müssen.

Südlich von Gerzen bei Alfeld liegen in einer großen Thongrube die untersten Coronatenschichten direkt auf etwas steiler einfallenden Posidonienschiefen des Lias, und wenn man hier auch an eine Ueberschiebung denken könnte, so spricht dagegen doch das Auftreten einer Bank mit zahlreichen *Ostrea explanata* und *Perna isognomoïdes* etc., von welchen einzelne Klappen in der Regel sehr stark abgerollt sind. Die hier fehlenden Schichten des unteren braunen Jura (α und β Quenstedt's) und wohl auch des obersten Lias sind aber nur 1,8 Kilometer weiter nach Nordwesten

in einer Thongrube südlich von Warzen vorhanden, obschon eine dünne Kalkbank mit abgerollten Phosphoritknollen und Belemnitenbruchstücken, anscheinend in den Concavus-Schichten, auch hier auf eine Lücke schließen läßt, vielleicht auch in den eigentlichen Murchisonae-Schichten.

Es sei hier auch daran erinnert, daß weiter nördlich die Schichten mit *Avicula echinata* Kalksandsteine oder eisenschüssige Sandsteine enthalten, daß ferner, wie schon Roemer zeigte, solche Gesteine in den unteren Makrocephalenschichten nur in der Nähe der Porta auftreten, und die Kimmeridge-Kalke und Mergel von dort nach Westen durch Sandsteine vertreten werden. (Vgl. auch Schlunck, die Jurabildungen der Weserkette zwischen Lübecke und Preußisch-Oldendorf). Ebenso wurde Sandstein in den Amm. Gigas-Schichten von Mestwerdt (Teutoburger Wald zwischen Borgholzhausen und Hilter) beschrieben aus der Gegend von Borgholzhausen, und recht grobe Sande von zerriebenen Muschelschalen finden sich darin auf dem Kahlberge bei Echte. Es sind dies jedenfalls Flachwasser-Bildungen an Stelle der sonst auftretenden Kalke und Thone.

Der Serpulit ist ferner in seinem unteren Theile oft ein wahres Konglomerat von Muschelschalen, Gesteinsbrocken und Knäueln von *Serpula coacervata*, und Stille beschrieb im vorigen Jahre von Bielefeld einen Serpulit, der fast ausschließlich aus Ei-großen Trochitenkalk-Geröllen besteht, und diese müssen aus dem Gebiet herkommen, welches heute die westfälische Kreidemulde einnimmt, da sonst überall die Jurabildungen gleichmäßig übereinander folgen. Stille berechnete die dort entstandene Niveaudifferenz zwischen dem Serpulit und dem Ursprung der Gerölle mit Recht auf über 1000 m. (Zeitschr. d. Deutschen Geolog. Ges. Bd. 57, Protokolle S. 167. Siehe auch Stille, Zur Kenntniß der Dislokationen, Schichtenabtragungen und Transgressionen im jüngsten Jura und in der Kreide Westfalens, Jahrb. kgl. preuß. geolog. Landesanstalt für 1905 S. 103 und Ueber präkretacische Schichtenverschiebungen im älteren Mesozoikum des Egge-Gebirges, Jahrb. d. geol. Landesanst. f. 1902 S. 296).

Es hat sich aber während der ganzen älteren Kreidezeit eine Anschwellung in der von Stille bezeichneten Gegend südwestlich parallel dem Teutoburger Walde befunden, welche, soweit dies eben bekannt ist, die südwestliche Grenze der Unteren Kreide incl. des Wälderthons bildet, wie dies auch Stille weiter nachwies, und die Arbeiten von E. Meyer, Mestwerdt und André haben gezeigt, daß im Teutoburger Walde von Bielefeld bis in die Gegend

von Osnabrück das Valanginien, Hauterivien, Barrëmien und Aptien ebenso wie das untere Albien (Gault) wesentlich durch mehr oder minder grobkörnige Sandsteine, oft mit Quarz-Geröllen, vertreten sind, also durch Flachwasserbildungen, wohl aus der Nähe des Ufers, während weiter nach Norden und Osten auf die Jura-bildungen der Weserkette incl. des Wiehengebirges gleichmäßig Wälderthon und Thone der ganzen unteren Kreide folgen. Am Süntel bei Hameln und am Osterwald ist wieder eine Lücke zwischen Jura und Wälderthon vorhanden, und die Sandsteine des letzteren sind zum Theil reich an größeren Geröllen, besonders von Milchquarz, aber es folgt darüber die Thon-Facies der unteren Kreide.

Auf der Nord- und Nordostseite der südlich vom Osterwald liegenden Hilsmulde ist, abgesehen von streichenden Verwerfungen, über der Schichtenfolge des oberen Jura der Purbeck und Wälderthon regelmäßig aufgelagert, doch treten die Sandsteine des Letzteren sehr zurück und verschwinden nach Süden ganz, und die Purbeck-Kalke und Mergel mit den bezeichnenden Fossilien wurden durch Koert in der ganzen Erstreckung in bedeutender Mächtigkeit über dem Serpulit und unter dem Wälderthon nachgewiesen. Dieser nimmt aber nach Süden hin erheblich an Mächtigkeit ab, wie sich trotz des Mangels an Aufschlüssen erkennen ließ. In allerneuester Zeit war aber am Süden des Hils, am Hollingskopf ein kleinerer Aufschluß gemacht worden, in welchem auf den obersten Kalken des Purbeck ganz konkordant schiefrige Thone der unteren Kreide lagen mit *Belemnites subquadratus* ant., Bruchstücken von *Exogyra Couloni* und von *Hoplitides Arnoldi* Pictet, einer Art des obersten Valanginien. Es fehlt hier also der ganze Wälderthon und der größte Theil des Valanginien, welches im Uebrigen im Gebiete der Hilsmulde überhaupt noch nicht mit Sicherheit unter dem Hauterivien nachgewiesen werden konnte. Daß hier nicht bloß eine Lücke, sondern eine Transgression in dem oben angeführten Sinne vorläge, ist allermindestens sehr zweifelhaft. Das Aptien ist an der Hilsmulde noch durch Thone vertreten, das untere Albien, wie bekannt, durch den Hilssandstein, das obere durch wenig mächtige „Minimusthone“ und Flammmergel.

Nur wenige hundert Meter südlich vom Hollingskopf schneidet die oberen Jurabildungen und die Purbeckkalke eine Verwerfung von bedeutender Sprunghöhe und gegen 6 Kilometer seitlicher Verschiebung der Schichten ab, welche weither von Südosten kommt, aber an dem Hilssandstein verschwindet, wie ich schon

bei anderer Gelegenheit ausgeführt habe. An dem großen Tunnel von Naänsen legt sie braunen Jura neben Muschelkalk (abgesehen von einer Kluftausfüllung von Gypskeuper), bei Stroit die Münder Mergel neben Amaltheenthon, und nahe dem Hollingskopf die Purbeck-Schichten neben Ornatenthon, über welchem dann die Thone der unteren Kreide folgen, so daß Hersumer Schichten, Korallenoolith, Kimmeridge, A. Gigas-Schichten, Einbeckhäuser Plattenkalk, Münder Mergel, Serpulit und Purbeck hier fehlen, während sie nördlich von der Verwerfung in voller Mächtigkeit vorhanden sind und von da an, wo der Hilskamm anfängt sich mehr nach Norden umzubiegen, bis zu seiner nordwestlichen Ecke allmählich wieder unter dem Hilsthon und Hilssandstein hervorkommen, so daß schließlich in der Weenzer Forst der Wälderthon auf weite Erstreckung ganz gleichmäßig unter den Thonen der unteren Kreide liegt, von denen als ältestes Glied freilich nur Unteres Hauterivien mit *Hoplites noricus* nachgewiesen werden konnte.

Die erwähnte Hauptverwerfung muß sich also in eine Anzahl kleinerer Störungen von geringer Sprunghöhe aufgelöst haben, welche theils an den Querbrüchen, welche bei Holzen den Hilskamm durchsetzen, abspringen, theils auch wohl weiter fortsetzen, aber nur zum kleinsten Theile sich nachweisen lassen, zumal in den mit Sandstein-Schutt bedeckten und mit Wald bewachsenen Wälderthonschichten der Weenzer Forst.

Nach den erwähnten, von Stille im Gebiete des Teutoburger Waldes erlangten Resultaten würde nun vielleicht die Annahme nahe liegen, daß es sich auch am Hils um vor-kretacische Störungen und nachfolgende Abtragung der festen Schichten des oberen Jura handele, wo diese eben fehlen, aber da auch die Purbeckschichten von der Verwerfung abgeschnitten werden, so müßte die Verwerfung und die nachfolgende Abtragung noch jünger sein, aber immerhin älter als die Schichten mit *Hoplites noricus* (Unteres Hauterivien). Nun würden Stilles Darlegungen ja eine durchaus befriedigende Erklärung liefern — abgesehen von späterer Aufbiegung der Flügel — für die Lage der unteren Kreide auf mittlerem oder oberem Lias oder auch unterstem braunem Jura rings um die Sackberge — („Gronauer Kreidemulde“), wie ich den „Sackwald“, die „Siebenberge“ und die „Hinteren Berge“ zusammenfassend nennen möchte, in deren Mitte ja das Dorf Sack liegt, — wenn man annimmt, daß einer der im Leinethal verlaufenden Brüche schon zur ältesten Kreidezeit entstanden ist. Zwischen diesem Gebiete und dem südlichen Hilsrande ist aber der ganze obere Jura des hohen Selter noch erhalten, und es müßte daher für den

südlichen Hils ein besonderes Abtragungsgebiet angenommen werden, welches den nordwestlich sich anschließenden Ith nicht berührt hätte, dessen Zusammenhang mit den erwähnten, nördlich und westlich liegenden, jedenfalls sehr viel weiter entfernten Abtragungs-Gebieten aber nicht nachzuweisen ist.

Andrerseits liegt in der Hilsmulde im weiteren Sinne, am Weenzer Gypsbruch heller Quarzsand, vermuthlich des Miocän, eingesunken neben dem Gyps und dessen Decke von Wälderthon und Thonen der unteren Kreide (Hauterivien-Aptien), und nordöstlich des Selter bei Freden liegen in der Sattelspalte sowohl Hauterivien und Albien, (Hilssandstein und Flammenmergel) als auch marines Oberoligocän und Quarzsande eingesunken, welche im Uebrigen auf der Abrasions-Hochfläche der nördlichen Sackberge noch an ein Paar Stellen erhalten sind und auch sonst normal auf Hochflächen liegen. Südwestlich des Ith, westlich Eschershausen sind aber, ebenfalls tief eingesunken, wiederum in einzelnen Schollen das ganze marine Oligocän und miocäne Quarzsande erhalten.

Für gewaltige Pressungen liefern den Beweis aber unter Anderen die Salzlager der Grube Hohenzollern bei Freden, der z. T. steil aufgerichtete oder selbst überkippte Wellenkalk westlich von Alfeld und Anderes mehr, und diese Störungen sind somit allermindestens theilweise jung-tertiären Alters gleich denen, die in der Rhön und in Thüringen etc. auftreten.

Das Verschwinden der oben erwähnten Hauptverwerfung bei Stroit an dem Hilssandstein habe ich daher darauf zurückgeführt, daß sie unter denselben läuft, indem er sich seitlich, nach Süden, darüber schiebt, was ja durch seine Unterlage von plastischem Hilsthon wesentlich erleichtert werden mußte. In dieser Annahme bin ich aber bestärkt worden durch einen Aufschluß im Tagebau der „englischen“ Asphaltgrube am Wintjenberg bei Holzen, wo beim Abräumen des Neokom es sich zeigte, daß darunter etwa 10 cm schwarzer Schwefelkies-Mulm und dann die dickbankigen, mit Asphalt imprägnirten Pteroceras-Schichten folgten. Diese waren aber nicht nur an ihrer Oberfläche mit Rutschflächen (Harnischen) bedeckt, sondern enthielten in ihrer obersten Lage solche in Gestalt von „Ablösungen“ ganz unabhängig von der Schichtung, wie ich dergleichen in ungestörtem Gebirge nicht kenne, wohl aber an Haupt-Verwerfungen oder in deren Nachbarschaft. Ich muß daher annehmen, daß Derartiges auch hier vorliegt, und, da es sich um Verschiebung auf den Schichtflächen handelt, somit eine „Ueberschiebung“. Zudem fehlten auf der Oberfläche des Kalkes aufge-

wachsene Austern, Serpulen etc., wie sie sonst so häufig besonders an der Basis unserer Neokomschichten sich finden, und das über dem Schwefelkiesmulm zunächst folgende, fast 1 m mächtige Lager von mürbem Brauneisenstein mit zahlreichen Bohnerzkörnchen, mit *Hoplites noricus*, *Exogyra Couloni*, *Belemnites subquadratus* etc. war keineswegs ungestört, sondern stellenweise mit kalkigthonigen Massen vermenget.

Zudem finden sich auch auf der Innenseite des Ith und des Selter eine Reihe von Verwerfungen, welche als Ueberschiebungen bezeichnet werden können und bei der Empor-Pressung der Kalk-Kämme des oberen Jura entstanden sein dürften. Besonders auffällig sind Abbrüche des Korallenoolith nach dem Einfallen zu, so daß auf die mehr oder minder geneigte Schichten-Hochfläche ein steiler Absturz folgt. Als einfache Verwerfung war mir schon länger der südwestliche Abbruch des Bocksborn (S. O. Salzhemmen-dorf) bekannt, da gegen 50 m tiefer mit entgegengesetztem Ein-fallen bei Eggersen Einbeckhäuser Plattenkalke liegen, während am Katzenbrink N. Lauenstein der Steilhang großentheils unten mit Lehm bedeckt ist, aber Einbeckhäuser Plattenkalk mit dem gleichen Einfallen wie der Korallenoolith enthält, und am Dorn-brink der Gegenflügel der Synklinale mit *A. gigas*-Schichten folgt. Ebenso bricht der Ith zwischen Wallensen und Dohnsen auf 2 Kilometer Länge nach Nordosten um vieles steiler ab, als das Einfallen der Schichten beträgt; der etwas flachere, untere Hang ist auf ca. 300 m mit Lehm bedeckt, aber es folgen dann mit dem gleichen Einfallen nach Nordosten die *A. gigas*-Schichten und die Einbeckhäuser Plattenkalke, so daß hier der ganze Kimmeridge fehlt. Nachdem dies festgestellt war, habe ich aber, nachdem die geologische Karte Blatt Alfeld bereits gedruckt war, mich über-zeugt, daß auch an dem Steinberg genannten Theil des Selter (N. O. Delligsen) der Korallenoolith noch innerhalb des Waldes abgebrochen ist, und die darunter folgenden, meist von Ab-hangsschutt und Diluvium bedeckten grauen Mergel dürften dann nicht dem unteren Kimmeridge, sondern den oberen Münster-Mer-geln zuzurechnen sein, und auffällige, in unebenen Platten ab-gesonderte, oolithische Kalke, welche in einem kleinen, seit langen Jahren verlassenen Steinbruche im Felde N. O. Delligsen gewonnen wurden, sind zum Serpulit zu rechnen, in welchem ich vor kurzem nördlich von Weenzen ähnliche Gesteine auffand. Hier fehlen also der ganze Kimmeridge, die *A. gigas*-Schichten, Einbeckhäuser Plattenkalke und wohl auch ein Theil der Münster Mergel.

. Diese Störungen sind also als Ueberschiebungen anzusehen,

aber nicht etwa als Transgressionen, und das Gleiche möchte ich annehmen in den häufigen Fällen, wo oberer Muschelkalk durch Gypskeuper abgeschnitten wird, und dieser durch Jura, so daß er nur eine Art Kluftausfüllung bildet, so recht oft in der Einbeck-Markoldendorfer Mulde, rings um die Sackberge, am Südhange des Hildesheimer Waldes etc.

Von der Abtragung der Jurabildungen unter der Kreide der Sackberge dürften zum Theil die grobstückigen, konglomeratischen Eisensteine östlich von Dörnten, zwischen Goslar und Salzgitter, herkommen, welche *Exogyra Couloni* und *Pecten crassitesta* enthalten, Formen der unteren Kreide von großer horizontaler und vertikaler Verbreitung, während die weiter nördlich bei Salzgitter etc. auftretenden Lager von feinkörnigen Bohnerzen Ammoniten enthalten und hiernach recht verschiedenen Zonen des Oberen Valanginien, Hauterivien und Barrëmien, ja wohl auch des Aptien angehören; die Abtragung hat hier also fast bis zum Ende der Unteren Kreide gedauert. Westlich von Langelsheim liegt aber der „Hilssandstein“ (Albien oder Gault) unmittelbar auf Posidonien-schiefer des Lias, und es erscheint mir sehr fraglich, ob dies eine „übergreifende Lagerung“ in dem von mir angedeuteten Sinne ist, zumal da weiter nach Osten, bei Oker etc. das Hilskonglomerat oft Bruchstücke von Ammoniten aus recht verschiedenen Zonen der Juraformation enthält, und bei Quedlinburg etc. unter dem Gault-Sandstein wieder ältere Schichten der unteren Kreide durch oft grobe Sandsteine, den Neokomsandstein von Dames, vertreten sind, also ähnlich wie am Teutoburger Walde durch eine Flachwasserbildung, und auch hier bilden diese Sandsteine die südliche Verbreitungsgrenze der unteren Kreide.

Wirklich übergreifend liegt dann der Cenomanpläner südlich vom Harz im Ohmgebirge, nördlich von Worbis, wo er ähnliche Gesteine und dieselben Fossilien enthält wie nördlich vom Harz, am Teutoburger Walde etc., und auch am Nordrande der paläozoischen Schichten Westfalens liegt das Cenoman wohl übergreifend auf ihnen. Es ist aber hervorzuheben, daß weiter nach Westen die Grünsand-Facies (*Tourtia*) im unteren Theil des Cenoman immer höher hinaufreicht und endlich in der Gegend von Mons, bei Montignies, durch eine Strandbildung, eine Konglomeratbank mit reicher Fauna vertreten wird. Am nördlichen Harzrande sind in der jüngsten Kreidezeit dann wieder verschiedene Niveauveränderungen erfolgt, wohl verbunden mit wechselnden Strömungen, so daß bald feinere, bald gröbere Sedimente (Heimburg-Gesteine, Sudmerberg-Konglomerate) abgelagert wurden, deren Gliederung G. Müller in

seiner Arbeit über die obere Kreide am nördlichen Harzrande durchführte. Hier dürfte denn auch stellenweise Abtragung und Ablagerung abgewechselt haben, so daß Lücken in der Schichtenfolge entstanden, die nicht auf Transgressionen zurückzuführen wären, und dasselbe gilt wohl auch für etwas weiter nördlich bekannte Verhältnisse, wie namentlich die konglomeratischen Eisensteine des Unter-Senon von Ilsede, in welchen recht häufig abgerollte Ammoniten des unteren und oberen Albien vorkommen, wie sie in geringer Entfernung auch noch in anstehenden Thonen des Albien zu finden sind, während schon bei Braunschweig statt der Eisensteine Thone auftreten, die für Ziegeleien ausgebeutet werden, so daß es sich bei Ilsede um eine ziemlich beschränkte Abtragung und Wiederablagerung von Material handelt.

Wirklich übergreifend liegt aber ferner bei uns das marine Unteroligocän, da das marine Mittel- und Ober-Eocän überhaupt zu fehlen scheint, und vor allem das Mittel-Oligocän, welches besonders nach Süden eine weit größere Verbreitung besitzt und bis an die Alpen bekannt ist, während das Unter-Oligocän im Mainzer Becken fehlt und nur bis zur Breite von Eschershausen-Kreiensen bisher beobachtet worden ist.

Messungen des Ionengehaltes und der Radioaktivität der Luft auf dem Großen Ozean.

Von

F. Linke.

Vorgelegt von Herrn Wagner in der Sitzung vom 27. October 1906.

Auf der Reise von Deutschland über Amerika im Dezember 1904 nach Samoa hatte ich beabsichtigt, sowohl auf dem Atlantischen Ozean, als auch auf dem Großen Ozean luftelektrische Messungen zu veranstalten. Auf ersterem wurde diese Absicht durch außergewöhnlich stürmisches Wetter vereitelt und auch im Stillen Ozean konnte ich infolge von Zollschwierigkeiten (die Apparate waren durch Amerika unter Zollverschluß gesandt und wurden erst nach Verlassen von Honolulu ausgeliefert) erst südlich von Hawaii beginnen.

Da stellte es sich denn heraus, daß der Gerdiensche Ionen-zähler etwas gelitten hatte; das kleine Elektrometer und die variable Capazität waren momentan unbrauchbar, da ich zum Einziehen neuer Blättchen und Herstellung der Isolation nicht die nötige Ruhe auf dem rollenden Schiffe fand. Die Beweglichkeitsmessungen der Ionen unterblieben also. Auch am großen Elektrometer war nur ein Aluminiumblättchen brauchbar, weshalb die Werte eine kleine Unsicherheit der Aichung haben, die aber nicht sehr ins Gewicht fallen dürfte.

Die Messungen geschahen auf dem hintern Promenadendeck auf der Leeseite. Spritzwasser war nicht in der Nähe, die Brandung am Schiffskörper mäßig. Immerhin waren die Apparate nach der Messung mit feinem Salzdunst überzogen. Zur Messung der Radioaktivität dienten Apparate von Günther und Tegetmeyer (Braunschweig) nach Elster und Geitels Angaben, zur Messung des Ionengehaltes der Luft Apparate von Spindler und Hoyer

nach H. Gerdiens Angaben. Die Zerstreuungsmessung mit dem aktivierten Drahte begann stets 5 Minuten nach Abnahme des Drahtes.

Messung am 10. Dez. 1904 zwischen 2 und 5 p. Ort: $\varphi = 9^\circ$ nördl., $\lambda = 163^\circ$ westl. v. Gr. Wetter: starker Nordostpassat, halbbedeckt, Cumulus und Altostratus (Wogen).

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.26 cgs im Cubikmeter.

" " " " negativen " : 0.30 " " "

Aktivierungszahl $A = 4.4$ nach zweistündiger Exposition auf durchschnittlich -1900 Volt.

Messung am 11. Dez. 1904 zwischen $9\frac{1}{2}$ bis $11\frac{1}{2}$ a. Ort: $\varphi = 6^\circ$ nördl., $\lambda = 164^\circ$ westl. v. Gr. Wetter: wie gestern, doch stärkerer Wind, etwas Spritzwasser.

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.13 cgs im Cubikmeter.

" " " " negativen " : 0.09 " " "

Zwischen $1\frac{3}{4}$ und $4\frac{1}{4}$ nachmittags. Einige kurze Regenschauer mit Donner. Aktivierungszahl $A = 3.1$ nach zweistündiger Exposition auf durchschnittlich -1800 Volt.

Messung am 12. Dez. 1904 zwischen $7\frac{3}{4}$ und 11 a. Ort: $\varphi = 0^\circ$ nördl., $\lambda = 166^\circ$ westl. v. Gr. Wetter: wolkg, schwächerer Wind, regendrohend.

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.22 cgs im Cubikmeter.

" " " " negativen " : 0.22 " " "

Nach Vorübergang einer schweren Regenböe, die gewaltige Wassermengen herabsandte:

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.27 cgs im Cubikmeter.

" " " " negativen " : 0.16 " " "

" " " " negativen " : 0.14 " " "

" " " " positiven " : 0.22 " " "

Zwischen $1\frac{1}{4}$ und 4 p. Klares trockenes Wetter; Cumulus, Altostratus, schwacher Wind. Aktivierungszahl $A = 1.1$ nach zweistündiger Exposition auf durchschnittlich -1900 Volt.

Messung am 13. Dez. 1904 zwischen $7\frac{1}{4}$ und $9\frac{1}{2}$ a. Ort: $\varphi = 5^\circ$ südl., $\lambda = 168^\circ$ westl. v. Gr. Wetter: zuerst wolkg, dann aufklärend, fast windstill.

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.26 cgs im Cubikmeter.

" " " " negativen " : 0.15 " " "

Aktivierungszahl $A = 0.9$ nach zweistündiger Exposition auf durchschnittlich -1850 Volt.

Messung am 14. Dez. 1904 zwischen 9 und 10 a. Ort:
 $\varphi = 11^\circ$ südl., $\lambda = 170^\circ$ westl. v. Gr. Wetter: mäßig klar,
 wolkg, fast windstill.

Gehalt der Luft an positiven Ionen: 0.17 cgs im Cubikmeter.

„ „ „ „ negativen „ : 0.22 „ „ „

Samoa-Observatorium Apia, den 10. April 1906.

Meteorologische Drachenaufstiege in Samoa.

Von

F. Linke.

Vorgelegt von Herrn Wagner in der Sitzung vom 27. October 1906.

Bei der Einrichtung des Samoa-Observatoriums der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, das im Jahre 1902 vom ersten Observator Herrn Dr. Tetens auf der Halbinsel Mulinuu dicht bei Apia erbaut ist, wurden auch Drachenexperimente mit in den Arbeitsplan aufgenommen. Herr Professor Köppen, Hamburg hatte die Freundlichkeit die Ausrüstung zu übernehmen, bei der die besondere Schwierigkeit bestand, daß ein sehr kleiner Etat nicht überschritten werden durfte. Die Ausrüstung besteht zur Zeit aus:

Drachenwinde (mit Handbetrieb) von Fr. Filler nach Angabe von W. Köppen¹⁾,

2 Drachenmeteorographen mit Anemometer nach Professor Marvin,

Draht von Felten & Guillaume, Carlswerk, Mülheim a./Rh.,

3 verschiedenen Malay-Drachen von W. Köppen,

4 Diamant-Drachen von W. Köppen,

4 zerlegbaren Kastendrachen von E. Wiechert, Göttingen,

2 Pendel-Quadranten nach W. Köppen,

1 Rolle zum Einholen nach W. Köppen,

Kauschen und Verbindungsklemme.

Die Einweihung des Unterzeichneten in der Handhabung der Drachen unternahm bereitwilligst ebenfalls Herr Professor Köppen, dessen außerordentlich anschaulicher und belehrender Bericht von

1) W. Köppen, A. d. Arch. d. D. Seew. 1901. No. 1. Tafel IV, Figur IX.

1902 das hinzusetzte, was die nur zweitägige Instruktion in Hamburg nicht vermochte.

Infolge der Ueberlastung mit magnetischen, seismischen und meteorologischen Arbeiten und des Mangels an erfahrenen Hilfskräften konnten mehr als Vorversuche von Herrn Dr. Tetens nicht angestellt werden, und auch im ersten Jahre meiner Tätigkeit am Samoa-Observatorium kam kein Aufstieg mit Registrier-Apparat zustande.

Als jedoch nach Aufhören der Regenzeit Ende Mai 1906 der gleichmäßige Südostpassat einsetzte, begann eine Periode der Drachenexperimente, über deren Resultate hier ein vorläufiger Bericht gegeben werden soll.

Es war nicht meine Aufgabe technische Neuerungen einzuführen, dazu fehlte durchaus die Zeit. Unter Benutzung der Erfahrungen und theoretischen Erwägungen anderer, besonders W. Köppens sollte mit möglichst geringem Zeit- und Arbeitsaufwand einige Nachrichten über die meteorologischen Eigenschaften höherer Luftschichten im Tropengebiet des Stillen Ozeans gewonnen werden.

Als Aufstellungsort wurde eine Stelle auf der Halbinsel Mulinuu gewählt, an welcher der hier an der Nordseite der Insel Upolu als Ostwind auftretende Passat nur durch wenige Palmen geschwächt wird. Die Materialien wurden in einem dortselbst befindlichen Schuppen des Kaiserl. Gouvernements, der uns in dankenswertem Entgegenkommen zur Verfügung gestellt wurde, untergebracht. In der Richtung des Passates vom Drachenplatz aus lag die hier etwa 3 km breite Vaitele-Bucht, die an der andern Seite durch einen von Eingeborenen eng bewohnten Küstenstrich begrenzt ist. Bei den nicht zu vermeidenden Katastrophen fiel der Drache meist in das niedrige Mangrovegestrüpp, welches den Fall sehr gut dämpft; einmal mußte er aus einem Brotfruchtbaum gelandet werden, einmal fiel er ins Meer und wurde mittels des Observatoriumbootes gerettet, wobei der Drache selbst zerbrach, der Apparat jedoch durch sofortige Behandlung mit Frischwasser und Oel vor dem Zerstörtwerden bewahrt werden konnte.

Während des letzten Aufstiegs — es waren ca. 4600 m Draht mit 6 Drachen in der Luft — erschien eine starke Regenböe, die jedoch alle Drachen vorzüglich überstanden. Als die Böe vorüber schien, der Zug der Drachen sehr nachgelassen hatte, begannen die obersten Drachen offenbar infolge von Vertikalströmungen zu schießen, wobei der Draht Kinken bekam und in einer Länge von 2950 m abriß. Wir sahen die Drachen hinter der Pflanzung Vai-

tele der Deutschen Handels- und Plantagengesellschaft im Urwald verschwinden. — Es sei mir gestattet, einige Worte der sich anschließenden Drachenjagd im Urwald zu widmen.

Die Nachsuchungen, die ich selbst sofort aufnahm, blieben zunächst erfolglos; bei der Böe hatte niemand die Drachen fallen sehen. Erst abends wurde der mittelste Drachen in der Pflanzung Vaitele fast unversehrt in einer Kokospalme gefunden. Am folgenden Tage zog der Gehilfe des Observatoriums mit einem Samoaner auf die Suche, kam jedoch unverrichteter Sache mit der Meldung zurück, daß der Draht über die Pflanzung hinweg in den Urwald ginge und dort bei dem herrschenden Regenwetter nicht zu verfolgen sei. Nachdem auch ein Versuch von mir, noch am selben Tage den Drachen im Urwald zu finden, durch die eintretende Dunkelheit vereitelt war, zog ich am zweiten Morgen nach der Katastrophe bei besserem Wetter mit gut ausgerüsteten Leuten wieder auf die Suche. Jetzt ging ich jedoch ganz systematisch vor: Es wurde die Richtung des Drahtes mit dem Kompaß festgestellt und nach dem Kompaß ein schmaler Weg manns- hoch mit Beil und Buschmessern in den Wald gehauen. So oft es irgend möglich war, wurde der Draht durch die Baumkronen hindurch gesucht und darnach die Richtung verbessert. Es ging über Steine und Baumstämme, durch Bäche und Morast nur langsam vorwärts und in einer Stunde wurden nur 700 m geschafft, dann aber sah ich plötzlich den Draht von uralten Baumriesen schräg nach unten auf eine kleine Waldlichtung hin verlaufen, offenbar einer alten, aufgegebenen Eingeborenenpflanzung. Hier hing denn auch der Drache ca. 3 m hoch in Bananenstauden. Es waren nur wenige Leisten gebrochen, das im Drachen angebrachte Uhrwerk war unverletzt und ging, hatte also zwei Tage hindurch den Gang der meteorologischen Elemente mitten im Urwald aufgezeichnet, eine interessante Registrierung. Der Drache wurde auseinander- genommen und auf dem gebahnten Wege zurückgebracht. Später wurde dann auch der dritte Drachen von Samoanern gefunden: die Schnur hatte sich in einer Kokospalme verwickelt, über welcher der Drache ruhig in der Luft stand. Er kam ganz unversehrt wieder zurück. Nur die 3 Kilometer Draht mußten wir verschmerzen.

Dabei soll hervorgehoben werden, wie vorzüglich sich die Kastendrachen des Göttinger Geophysikalischen Institutes bewährt haben. Die Auswechslung zerbrochener Stäbe kann binnen weniger Minuten geschehen. Ein total zerbrochenes Gestell wird bei einigermaßen guter Uebung des Personals in einem Tage wieder

hergerichtet. So kommt es, daß wir jetzt nach mehrmonatlichem Experimentieren noch keinen Drachen wirklich verloren haben. Ein fünfflächiger Kastendrachen von $4\frac{1}{2}$ qm Fläche kann bis 1500 m Draht von 0,8 mm tragen. Bei Benutzung von vier Drachen kann die für Handwindenbetrieb höchste Höhe von 2000 m erreicht werden. Die Köppenschen Diamantdrachen wurden entweder einzeln, oder zu zweit oder dritt aneinander gebunden verwandt. Sie sind stabiler als die vorigen, können aber nicht soviel Draht tragen. Die Verbindung der Hilfsdrachen am Draht machte einiges Kopfzerbrechen, da nur eine Klemme (die Koppsche S-Klemme) vorhanden war. Nach mehrfachen andern Versuchen wurde ein Verfahren angewandt, das sich recht gut bewährt hat. Ein etwa $1\frac{1}{2}$ m langes Ende weichen Kupferdrahtes von 1 mm Dicke wird nach Bildung einer einfachen Oese im oberen Drittel um den Draht fest herumgewunden. Diese Kupferdrahtverbindung hat den Vorteil, daß sie gut fest sitzt, ohne den Draht irgendwie zu beschädigen, eine bequeme Befestigung des Drachens ermöglicht und in ca. $\frac{1}{2}$ Minute an- oder abzumachen ist. Falls beim Einholen einmal die Zeit fehlen sollte, kann sie auch ohne Bedenken mit auf die Rolle gewickelt werden. Man kann denselben Kupferdraht bei 3 bis 4 Aufstiegen benutzen.

In der Ausführung der Drachenexperimente wurde ich von dem Gehilfen A. Possin unterstützt. Znm Einholen der Drachen waren 2 bis 4 kräftige Samoaner notwendig. Die Reparaturen wurden von dem samoanischen Aufseher, einem früheren Seemann, ausgeführt. Die Geschicklichkeit der Samoaner in derartigen feinen Handarbeiten kam uns sehr zu statten.

Die Ausrüstung hat sich im Ganzen hier in den Tropen sehr gut bewährt. Besonders die Winde erwies sich als sehr praktisch. Die Konservierung des Drahtes machte keine Mühe. Bisher ist außer dem Verlust eines Anemometers nur der von $3\frac{1}{2}$ km Draht zu nennen, da die Drachen alle intakt sind.

Bei der Bearbeitung der Registrierungen wurde die größte Sorgfalt auf die Aichung der Instrumente verwandt. Leider fehlt dem Observatorium bisher ein Apparat, um Barometer bei verschiedenem Druck zu prüfen. Und in dieser Hinsicht ist eine Unsicherheit vorhanden, weshalb die folgenden Angaben als provisorische zu betrachten sind. Daß ein größerer Fehler des Barographen nicht besteht, ist durch Winkelmessungen nachgewiesen.

Es fanden 12 Drachenaufstiege statt, von denen 7 Höhen über 1000 m und 3 über 2000 m erreichten. Die größte Höhe betrug 2850 m.

Eine eingehendere Bearbeitung der Drachenergebnisse muß ich mir für später vorbehalten. Jetzt seien nur einige Hauptpunkte hervorgehoben:

Die Aufstiege fanden alle in der trocknen Jahreszeit (Ende Mai bis Anfang August) an Tagen statt, an welchen der Passat wehte. Den für diese Wetterlage typischen Zustand der unteren Luftschichten zu erforschen, schien mir am notwendigsten. Es zeigte sich, daß in allen Fällen die Temperatur zuerst schnell abnahm bis zu einer Höhe, die großen Schwankungen unterworfen ist. An windschwachen Tagen ist sie in 308 bis 700 m erreicht; an anderen wieder in 2200 m. Nach mehreren übereinstimmenden Aufstiegen kann man folgende Näherungswerte als typisch ansehen:

Höhe	Temp.	Gradient	rel. Feucht.	Windr.
0 m	28.5° C.	0° 9 p. 100 m.	65 %	} ESE bis SE
1300	17.0		90	
2800	13.0	0° 3	6	} E bis ENE.

In der untersten Schicht wird bei der durchschnittlichen Maximaltemperatur heiterer Tage von 30° das indifferente Gleichgewicht erreicht, während beim durchschnittlichen Minimum von 22° immer noch 0° 4 pro 100 m Temperaturgradient besteht. Die relative Feuchtigkeit wächst in dieser untersten Schicht gewöhnlich bis zur Kondensation. Der Wind ist — abgesehen von den untersten 2 bis 300 m, wo durch die Lage des Aufstiegsortes direkt östliche Windrichtung bewirkt wird —, SE oder ESE. Ueber dieser Schicht wurde stets eine trockene, warme Schicht gefunden, welche von der vorigen durch eine Inversionsschicht von ein- bis zweihundert Meter Dicke und bis zu 3° Temperaturumkehr getrennt war. Die relative Feuchtigkeit fiel schnell auf minimale Werte (6%!) und hatte am höchsterreichten Punkte den niedrigsten Betrag. Wie schon aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, war die Temperaturabnahme sehr gering. Die Zugrichtung war nördlicher, zwischen E und ENE, die Geschwindigkeit die gleiche. Insofern ist es möglich, daß diese Schicht als erste Uebergangsstufe zum Antipassat — wenn man die unter dem Namen „rückkehrender Passat“ bekannten Winde als Uebergangsstufen zum Antipassat bezeichnen kann — aufzufassen ist. Dabei sei bemerkt, daß bei zweien dieser höheren Aufstiege (3. u. 6. Aug.) Cirren aus N resp. NNW beobachtet wurden.

Diese Ergebnisse stimmen mit den von H. Hergesell¹⁾ in

1) H. Hergesell, C. R. 1905 Jan. 30.

der nördlichen Passatregion gewonnenen insofern überein, als beide-male über einer Schicht mit großem Temperaturgefälle und hohem Feuchtigkeitsgehalte, welche die Richtung des Passates hat, eine andere, auffallend trockne mit geringem Temperaturgefälle und einer mehr polwärts gehenden Zugrichtung gefunden wurde. Daß in Samoa die Zwischenschicht mit Temperaturumkehr nicht so mächtig, das Temperaturgefälle der höheren Schicht hier größer gefunden wurde als im Norden, sind Unterschiede, welche durch die Lage (Samoa liegt unter niedrigerer Breite), die örtlichen Verhältnisse, (Apia liegt auf der Leeseite einer Insel), vielleicht auch durch die Jahreszeit erklärt werden können.

Trotz der aussichtsreichen und wichtigen Ergebnisse dieser ersten Aufstiege werden vorläufig weitere nicht erfolgen, weil die Drachenexperimente zuviel Zeit in Anspruch nehmen und das Observatorium, an dem nur ein wissenschaftlicher Beamter tätig ist, mit andern Arbeiten überlastet ist. Einen wirklichen Erfolg versprechen auch nur regelmäßig — auch bei schwachem Winde mit Ballons — angestellte Aufstiege mit verbesserter Technik (Motorbetrieb) und an der Luvseite der Insel. Solange hierfür keine Mittel vorhanden sind, erhoffe ich von weiteren Aufstiegen keine wesentliche Klärung der hiesigen meteorologischen Verhältnisse höherer Luftschichten.

Drachen-Aufstieg am 28. Mai 1906 p. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. %	unt. %	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
2 p. 30	757	0	28.1	27.9	65	66	Nichtregistriert	Zwischen	Wolkiger trüber Tag mit frischem Passat, der nachts anhält. Keiner Niederschläge. Uhr stehen geblieben.
35	741.5	185	27.3		60			2 u. 3 p.	
3 p. 30	688.5	835	22.2		55			E 7.7	
55	737.0	240	25.6		65			Zwischen	
4 p. 0	757	0	27.5	27.7	69	67		3 u. 4 p. E 6.3	

Drachen-Aufstieg am 31. Mai 1906 a. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. %	unt. %	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
9 a. 17	759	0	28.8?	27.9	58	64	Nicht registriert	Zwischen	Sonniger trockner Tag mit gleich- mäßigem Passat.
20	753.5	65	28.5		60			9 u. 10 a.	
30	742.5	195	26.8		63			E 4.2	
40	738.5	240	26.6		66				
50	738.5			28.2	66	66			
10 a. 0	738.5				66			Zwischen	
10	731	330	25.5		70			10 u. 11 a.	
20	726	395	25.0	28.2	69	68		E 5.2	
30	727	380	24.9		67				
40	717	500	24.3		70				
50	700.5	710	22.9	28.3	72	68			Windrichtung oben: ESE.
11 a. 0	713	550	23.6		76			Zwischen	
10	735.5	240	25.7		75			11 u. 12 a.	
14	759	0	28.5	28.9	72	67		E 5.2	

Drachen-Aufstieg am 8. Juni 1906 a. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. %	unt. %	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
10 a. 0	758.5	0	28.1	28.0	69	69	Nicht registriert	Zwischen	Wolkenloses trocknes Wetter mit früh einsetzendem Passat.
7	747	140	27.4		72			10 u. 11 a.	
14	729	355	25.3		74			E 6.0	
21	712.5	555	23.4		75				
28	725.5	395	24.4		76				
35	721.5	445	24.9	27.9	75	70			
42	705	645	22.7		79				
49	709	595	23.2		78				
56	700	705	22.0		82				
11 a. 3	674.5	1030	19.5	27.9	82	70			Windrichtung oben: ESE.
10	677	1000	19.7		81			Zwischen	
13	667	1125	19.0		94			11 u. 12 a.	
17	684.5	905	20.0		94			E 6.9	
24	719	475	23.3		84				
31	728	365	24.9		76				
37	759.5	0	27.8	27.9	70	70			

Drachen - Aufstieg am 9. Juni 1906 p. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
1 p. 39	756	0	27.5	27.8	74	72		Zwischen	Wolkiges Wetter mit veränderlichem Passat und Regenschauern.
46	725.5	360	24.3		80			1 u. 2 p	
2 p. 7	726.5	350	24.7	26.9	79	77		E (S)	In einer Böe (über 8.0 m/sec).
14	707.5	585	23.1		82			6.6	
21	673.5	1010	20.3		88			Zwischen	
35	676	980	19.7	27.4	85	75		2 u. 3 p.	
49	669.5	1060	19.7		74			E (S)	
3 p. 3	668	1080	19.7		74			4.3	
10	688.5	820	21.0	27.9	74	69		Zwischen	
17	712.5	520	23.1		74			3 u. 4 p.	
25	726.5	350	24.7		74			E (S)	
32	723	390	25.1		70			4.0	
36	756.5	0	28.1	27.9	64	65			

Drachen - Aufstieg am 13. Juni 1906 a. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
10 a. 7	759	0	29.2	29.2	70	73		Zwischen	Wolkiges Wetter (Cu.) mit leicht böigem Passat. Abends starke Regenböe mit Nordost.
14	736.5	260	26.8		80			10 u. 11a.	
21	721.5	440	25.2		82			E	
35	699.5	715	23.6	28.9	84	73		4.3	
42	698.5	730	23.4		84				
50	677	995	22.4		83				Windrichtung oben: ESE. Drachen vorübergehend in Cumuli. Der Apparatdrachen weicht bis 40° nach links ab gegen den unter Wind. Windrichtung oben: ENE.
56	651.5	1330	20.4		85				
11 a. 3	668	1110	21.1	29.3	83	71			
11	643	1445	19.5		86				
17	658	1245	20.3		85				
24	675	1020	21.7		82			Zwischen	
31	683	920	22.2	29.6	79	71		11 u. 12a.	
38	705	640	23.6		83			E	
45	717.5	490	25.0		84			4.3	
52	744	170	27.3		82				
56	758	0	29.5	29.6	75	72			

Drachen-Aufstieg am 15. Juni 1906 p. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
2 p. 15	756.0	0	28.7	28.2	65	66			Trocknes, heiteres Wetter mit Passat. Tags darauf Witterungsumschlag: Schwache, nördliche Winde mit Regen.
22	727.5	340	27.1		69				
33	738.5	205	27.3		70				
40	721.5	410	26.9	28.0	68	67		Zwischen 2 u. 3 p. ENE 6.7	
50	720	430	26.5		68				
55	713.5	510	26.1		70				Windrichtung oben: ESE.
3 p. 3	721	415	26.5		65				
12	726.5	350	26.9	27.9	64	68	5.6		
17	732	285	27.1		66				
20	743.5	150	27.5		70			Zwischen 3 u. 4 p. ENE 6.7	
25	?	0	27.7	27.9	71	69			

Drachen-Aufstieg am 25. Juli 1906 a. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
11 a. 4	759	0	28.6	28.5	62	62			Heiteres trocknes Wetter mit schwachem Passat.
8	751	85	27.1		62				
18	746	145	27.7		62				
28	747	130	27.5		62				
42	750	95	27.7	28.8	62	62	5.8		
45	740	215	26.6		62				Drachen schwanken stark auf und nieder und sind nicht höher zu bringen. Wahrscheinlich Schichtung mit Windwechsel.
48	743	180	27.1		62				
54	757	0	28.4	28.8	63	63			

Drachen-Aufstieg am 25. Juli 1906 p. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
2 p. 17	757	0	28.9	28.7	61	62			Heiteres, trocknes Wetter mit schwachem Passat.
30	736	245	26.2		59				
3 p. 0	730	320	25.3	28.0	60	62			
25	731.5	300	25.5		61				Dasselbe wie Vormittags. (Schichtung mit Windwechsel).
28	707.5	595	23.1		66				
35	726.5	360	24.4	28.0	65	61	5.8		
44	735	260	25.5		62				
52	757	0	27.8	27.9	61	60			

Drachen-Aufstieg am 6. August 1906 c. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
10 a. 43	760.5	0	28.7	28.9	63	66	12.2	Zwischen	Heiteres, trocknes Wetter mit starkem Passat, der auch nachts durch an- hält Cirren aus NNW.
57	703.5	670	21.4		71			10 u. 11a.	
11 a. 12	675.5	1025	18.4	28.9	80	66		E 8.0	
33	650.5	1345	17.0		73			Zwischen	
39	644	1480	16.9		48			11 u. 12a.	
47	627	1665	18.6	28.9	13	66	ENE	E 7.8	
52	625.5	1685	18.4		< 8				
12 p. 0	603.5	1995	17.6		< 8			Zwischen	
12	587	2235	15.9	29.0	< 8	67		12a. u. 1p.	
33	593.5	2140	16.6		< 8			E 8.2	
1 p. 13	604	1985	17.4	28.9	< 8	66	13.4	Zwischen	
23	620	1760	18.1		< 8			1 u. 2 p.	
48	627.5	1655	18.7	28.7	< 8	67		E 8.5	
53	634.5	1560	18.1		c. 10				
2 p. 3	638	1510	16.5	28.5	23	68		Zwischen	
11	639.5	1490	15.9		86		13.4	2 u. 3 p.	
34	667.5	1120	18.4	28.5	91	70		E 9.2	
49	706.5	630	22.2		78				
3 p. 5	736	270	24.8		78			Zwischen	
15	759	0	28.1	28.0	73	71		3 u. 4 p.	
								E 8.9	

Drachen-Aufstieg am 8. August 1906 a. m.

Zeit	Luft- druck oben mm	Höhe m	Temperatur		Feuchtig- keit		Wind		Bemerkungen
			ob. C.	unt. C.	ob. ‰	unt. ‰	ob. m/sec.	unt. m/sec.	
9 a. 43	760.5	0	28.0	28.0	66	70	9.7	Zwischen	Veränderliches Wetter mit starkem Passat und heftigen Regenböen.
48	734	305	26.3		71			9 u. 10 a.	
10 a. 2	691	830	21.9	28.2	81	72		6.4	
16	655.5	1290	18.8		90		9.4	Zwischen	
32	614.5	1840	15.7	28.4	99	70		10 u. 11a	
44	583	2280	13.8		88			6.3	
50	588	2205	14.6		79		10.0		
53	582	2295	13.9		79				
55	575.5	2385	14.4		56?				
59	562	2595	13.9	28.9	36	72	9.2		Schnelle Aenderung der Elemente.
11 a. 5	548	2810	12.9		26			Zwischen	
11	545.5	2850	12.4		6			11 u. 12a.	
18	550	2780	12.5		6		14.6	7.6	Windrichtung oben: ENE. Veränderung beim Einsetzen einer Böe. Die Drachen kommen in die Wolken. In der Böe unten bis 10.6 m/sec. im Mittel während 15 Minuten, bis 14 m/sec. während 5 Minuten. Es hat sich wieder etwas aufgeklärt.
24	551	2765	12.3	26.9	16				
34	562	2595	12.8		69	81			
40	552	2750	11.7		99		10.2		
47	585.5	2245	13.5	25.9	98	87			
55	562	2595	12.5		97				
12 p. 2	571	2460	12.5	27.3	96	73			Die obersten 3 Drachen reißen bei 2950 m ab.

Apia, den 13. August 1906.

Euler'sche Integrale.

Von

J. Thomae (Corr. Mitgl.).

Vorgelegt von F. Klein in der Sitzung vom 27. Oktober 1906.

In seinem Handbuche der Theorie der Gammafunctionen (Leipzig 1906) bemerkt Herr Nielsen im Eingangs des § 57, daß Gauß vom Euler'schen Integral erster Gattung durch einen Grenzübergang zu dem zweiten Gattung gelangt. Er fährt fort: „diese Schlußweise ist indessen nicht streng, wir haben daher einem ganz anderen Wege zu folgen, um die heuristisch hergeleitete Formel in aller Strenge zu erweisen.“

Den Vorwurf der Unstrenge auf Gauß nicht sitzen zu lassen, ist der Zweck der folgenden Zeilen.

Wir nehmen einen Hilfssatz voraus. Er sei

$$\nu = \sqrt[n]{n}, \quad 0 < x < n,$$

$$\psi(x) = -n \lg\left(1 - \frac{x}{n}\right) - x = \frac{x^2}{2n} + \frac{x^3}{3n^2} + \cdots + \frac{x^m}{mn^{m-1}} + \cdots,$$

so ist

$$\begin{aligned} e^{n \lg\left(1 - \frac{x}{n}\right) + x} - 1 &= (1 - e^{\psi(x)}) : e^{\psi(x)} \\ &= - \frac{\psi(x) \left(1 + \frac{\psi(x)}{1 \cdot 2} + \frac{\psi^2(x)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \cdots\right)}{1 + \psi(x) + \frac{\psi^2(x)}{1 \cdot 2} + \frac{\psi^3(x)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \cdots} = -\mu \psi(x), \end{aligned}$$

wo μ kleiner als Eins ist. Ist nun λ ein ächter Bruch oder Eins, so ist absolut genommen für grosse ν

$$\begin{aligned} \nu(e^{-\psi(\lambda\nu)} - 1) &= \nu\mu\psi(\lambda\nu) \\ &= \mu\left(\frac{\lambda^2}{2\nu} + \frac{\lambda^3}{3\nu^2} + \frac{\lambda^4}{4\nu^3} + \dots\right) = \frac{\varepsilon}{\nu}, \quad \varepsilon < 1. \end{aligned}$$

Nun seien $a = \alpha + i\alpha'$, $b = \beta + i\beta'$ Zahlen, deren reelle Theile positiv sind. Gauß geht bei seinem Grenzübergange zwar nur von der Voraussetzung $\alpha > -1$ aus, doch genügt es vollkommen, α als positiv anzunehmen, was bequemer ist. Die Ausdehnung des erhaltenen Resultates auf den Fall, in dem nur $\alpha > -1$ ist, ist leicht.

Die Function

$$x^{\alpha'i} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{\beta'i} = e^{i\alpha' \lg x + i\beta' \lg \left(1 - \frac{x}{n}\right)},$$

in der für die Logarithmen der Hauptwert zu nehmen ist, die wir mit $k(x) = g(x) + ih(x)$ bezeichnen, hat immer den absoluten Betrag Eins, und $g(x)$ $h(x)$ liegen immer zwischen -1 und $+1$.

Es sei, unter n eine große positive Zahl vorausgesetzt,

$$J(a, b, n) = \int_0^n x^a \left(1 - \frac{x}{n}\right)^b \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n dx = P_n + Q_n,$$

$$P_n = \int_0^\nu x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta k(x) \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n dx,$$

$$Q_n = \int_\nu^n x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta k(x) \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n dx.$$

Für P_n schreiben wir

$$\begin{aligned} P_n &= \int_0^\nu x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta e^{-x} dx \\ &\quad + \int_0^\nu x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta k(x) (e^{-\psi(x)} - 1) e^{-x} dx. \end{aligned}$$

Daß der erste Theil von P_n für wachsende n sich dem Grenzwert $\Gamma(a+1)$ beliebig nähert liegt auf der Hand, insbesondere ist er in dem von Gauß angenommenen Falle $b=0$ diesem Werth für wachsende ν oder n unmittelbar gleich. Der zweite Theil aber schreibt sich nach dem obenstehenden Hülfsatz und dem gewöhnlichen Integralmittelwerthsatz, wenn $00'$ ächte Brüche sind:

$$\varepsilon(\theta\nu)^\alpha \left(1 - \frac{\theta\nu}{n}\right)^\beta g(\theta\nu) e^{-\theta\nu} : \nu \\ + i\varepsilon(\theta'\nu)^\alpha \left(1 - \frac{\theta'\nu}{n}\right)^\beta h(\theta'\nu) e^{-\theta'\nu} : \nu.$$

Dieser Ausdruck nähert sich, weil

$$(\theta\nu)^\alpha : e^{\theta\nu}, \quad (\theta'\nu)^\alpha : e^{\theta'\nu}$$

immer unterhalb einer endlichen, nur von α abhängenden Grenze bleiben, mit wachsenden ν der Null beliebig. Es ist also

$$\lim_{n=\infty} P_n = \int_0^\infty x^\alpha e^{-x} dx = \text{fac } a = \Gamma(a+1).$$

Von Q_n betrachten wir zunächst den reellen Theil und erhalten nach dem zweiten dem du-Bois-Raymond'schen Mittelwerthsatze

$$\Re Q_n = \left(1 - \frac{1}{\nu^2}\right)^n \int_\nu^{\nu'} x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta g(x) dx + 0 \cdot \int_{\nu'}^n x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta g(x) dx,$$

wo ν' zwischen ν und $n = \nu^2$ liegt. Es ist also

$$\Re Q_n = e^{n \lg \left(1 - \frac{1}{\nu^2}\right)} \int_\nu^{\nu'} x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^\beta g(x) dx$$

und absolut genommen,

$$\Re Q_n < e^{-\nu} \frac{\nu^{\alpha+1} - \nu^{\alpha+1}}{\alpha+1} < e^{-\nu} \frac{(\nu^{4\alpha+4} - \nu^{\alpha+1})}{\alpha+1},$$

weil $g(x)$ zwischen -1 und $+1$ liegt. Dieser Ausdruck nähert sich mit wachsenden ν oder n der Null beliebig. Um dasselbe für den imaginären Theil zu erweisen braucht man nur g mit h zu vertauschen. Daraus ergibt sich in aller Strenge der Gauß'sche Satz

$$\lim_{n=\infty} \int_0^n x^\alpha \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{l+n} dx = \int_0^\infty x^\alpha e^{-x} dx,$$

w. z. b. w. Uebrigens ist der Art, wie Dirichlet (Meyer-Dirichlet-Vorlesungen über die Theorie der bestimmten Integrale, Leipzig 1871, Seite 99) den Grenzübergang für $b = 0$ und reelle a rechtfertigt, wenig hinzuzufügen.

Fragen der Krystallphysik II. Ueber die Wirkung eines Magnetfeldes auf das optische Verhalten pleochroitischer Krystalle.

Von

W. Voigt.

Angemeldet in der Sitzung am 28. Juli 1906.

Im Frühjahr dieses Jahres hat Herr Jean Becquerel¹⁾ eine Anzahl Beobachtungen über das optische Verhalten eines pleochroitischen einaxigen Krystalles Xenotim im Magnetfelde veröffentlicht, die ein sehr großes Interesse verdienen. Im folgenden will ich die Bedeutung dieser Untersuchungen für die allgemeine Theorie der magnetooptischen Wirkungen in Krystallen auseinandersetzen; dabei wird sich zeigen, daß Beobachtungen der von Herrn J. Becquerel angestellten Art auch über gewisse Fragen der gewöhnlichen Krystalloptik ein ganz neues Licht zu verbreiten vermögen, wenn auch freilich die bisher vorliegenden Resultate dazu noch nicht genügende Hilfsmittel bieten.

Die genannten Beobachtungen betreffen einerseits und hauptsächlich eine Art von Zeeman-Effekt an den sehr feinen Absorptionslinien des genannten Mineralen, daneben auch die Polarisationsverhältnisse in dem Absorptionsspektrum. In diesem ersten Teil meiner Untersuchung will ich diejenigen Punkte behandeln, die durch J. Becquerels Beobachtungen im wesentlichen klar gestellt sind, während ich anderes, was noch weiterer experimenteller Durchforschung²⁾ zu bedürfen scheint, auf einen zweiten Teil zurückstelle.

Anwendbarkeit der beim Zeeman-Effekt in Dämpfen erprobten Grundsätze. Für eine theoretische Bearbeitung der J. Becquerelschen Beobachtungen ist zunächst die Vorfrage zu

1) J. Becquerel, C. R. **142**, p. 775, 874, 1144; 1906.

2) Vergebliche Bemühungen um Beobachtungsmaterial haben die Verzögerung des Druckes obiger Mitteilung verursacht.

erledigen, welchem Typus magnetooptischen Verhaltens von Körpern der benutzte Xenotim-Krystall angehört. Bekanntlich läßt die Symmetrie der magnetooptischen Wirkungen bei isotropen Körpern — wie das auch aus der Darstellung in Drudes Optik¹⁾ hervorgeht — zwei wesentlich verschiedene Erklärungssysteme zu, die zwar für den sog. Faraday-Effekt durchsichtiger Körper nicht merklich verschiedene Erfolge ergeben, aber für zwei andere der Beobachtung zugängliche Erscheinungen zu entgegengesetzten Resultaten führen²⁾.

Die eine dieser Erscheinungen ist die Drehung der Polarisationssebene in der Umgebung eines Absorptionsstreifens, wenn Licht den Körper parallel zu den Kraftlinien durchsetzt. Hier verlangt das im Anschluß an Lorentzsche Vorstellungen von mir aufgestellte Erklärungssystem³⁾ den gleichen Drehungssinn zu beiden Seiten eines Absorptionsstreifens, den entgegengesetzten im Innern desselben. Beobachtungen von den Herren Macaluso und Corbino⁴⁾ sowie von Herrn Zeeman⁵⁾ haben bei leuchtenden Dämpfen dieses Verhalten nachgewiesen. Bei Flüssigkeiten glaubte Herr Schmauß⁶⁾ dasselbe gefunden zu haben; aber Herr Bates⁷⁾ hat wohl überzeugend nachgewiesen, daß jene Beobachtungen nicht einwandfrei sind. Dagegen hat Herr Wood⁸⁾ bei Praseodymchlorid das entgegengesetzte Verhalten aufgefunden, nämlich entgegengesetzte Drehungen zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens, wie dies der zweite Typus der Erklärungssysteme verlangt.

Die zweite Erscheinung, in bezug auf welche die beiden Erklärungssysteme sich widersprechen, ist das Verhalten der isotropen Körper im Magnetfelde gegenüber Strahlen, die sie normal zu den Kraftlinien durchsetzen. Hier verlangt das erste Erklärungssystem eine Doppelbewegung, die namentlich in der Nachbarschaft der Absorptionsstreifen beträchtliche Werte annehmen kann, — das zweite läßt ebenda eine Doppelbrechung überhaupt nicht zu.

Der Nachweis dieser Doppelbrechung in *Na*-Dampf ist uns⁹⁾

1) P. Drude, Optik, 2. Aufl. p. 406 und 420, 1906.

2) l. c. p.

3) W. Voigt, Wied. Ann. **67**, 345, 1899.

4) D. Macaluso u. O. M. Corbino, C. R. **127**, 548, 1898.

5) P. Zeeman, Arch. Nierl. **7**, p. 465, 1902.

6) A. Schmauß, Ann. d. Phys. **2**, 280, 1900.

7) Bates, Ann. d. Phys. **12**, 1080, 1903.

8) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **6**, p. 416, 1905.

9) W. Voigt l. c. p. 359.

im hiesigen Institut gelungen, — wodurch eine wichtige Prüfung des betreffenden Erklärungssystems erbracht war — bei festen Körpern war es aber bisher nicht möglich, eine solche Doppelbrechung sicher zu stellen¹⁾. Auch in der letzten Zeit hier angestellte Beobachtungen mit einem neuen von Zeiß-Jena gefertigten schönen Präparat der früher beschriebenen Art, bei dem der Lichtweg bis auf über 1 m und die Feldstärke bis auf nahe 20000 Gauß gesteigert werden konnte, haben diese Sicherheit nicht gebracht, sondern umgekehrt wahrscheinlicher gemacht, daß die von uns beobachtete Substanz dem ersten Erklärungssystem nicht gehorcht.

Wenn also die an festen Körpern bisher allein vorliegenden — allerdings äußerst spärlichen — Beobachtungen dieselben in Gegensatz zu den Dämpfen stellen, so ist es um so bemerkenswerter, daß nach den Mitteilungen des Herrn J. Becquerel der Xenotim sich magnetooptisch wie die Dämpfe verhält.

Bezüglich der Drehung der Polarisationssebene für parallel der optischen Axe — also parallel der Richtung der Isotropie — und parallel den Kraftlinien fortschreitende Wellen spricht er in seiner dritten Publikation²⁾ mit voller Bestimmtheit aus, daß dieselbe zu beiden Seiten eines Absorptionsstreifens in gleichem Sinne, und zwar entgegengesetzt wie innerhalb desselben, stattfindet.

Ueber die Doppelbrechung in der Richtung der optischen Axe, wenn dieselbe normal zu den Kraftlinien liegt, äußert er sich nicht direkt; indessen verhalten sich nach seinen Wahrnehmungen³⁾ nahezu alle Absorptionsstreifen für Schwingungen parallel und solche normal zu den Kraftlinien bei Erregung des Feldes merklich, ja zum Teil höchst auffallend verschieden, und bei dem bekannten Zusammenhang zwischen Absorption und Brechungsindex ist es unzweifelhaft, daß hiernach die Richtung der optischen Axe im Xenotim doppelbrechend wird, wenn dieselbe in einem Magnetfeld normal zu den Kraftlinien liegt.

Hiermit scheint mir die Berechtigung erwiesen zu sein, einer Theorie der magnetooptischen Erscheinungen im Xenotim dasselbe Erklärungssystem — natürlich in der bei Krystallen notwendigen Verallgemeinerung — zugrunde zu legen, das sich bei der Erklärung des Zeeman-Effektes und seiner Begleiterscheinungen in Dämpfen bewährt hat. Dabei ist aber von allem Anfang zu berücksichtigen, daß die von Herrn J. Becquerel beobachteten

1) W. Voigt l. c. p. 357.

2) J. Becquerel l. c. 1145.

3) J. Becquerel l. c. 776.

Veränderungen der Absorptionsstreifen des Xenotim im Magnetfeld sich dem einfachsten Typus des normalen Zeemanschen Triplets nicht fügen, daß insbesondere auch die elektrische Schwingungskomponente, welche parallel den Kraftlinien liegt, vom Magnetfelde beeinflusst wird.

Das Erklärungssystem der komplizierten Zeemaneffekte.

Es ergibt sich daraus, daß für die Erklärung der betreffenden Erscheinungen die erweiterte Theorie ¹⁾ als Ausgangspunkt zu benutzen ist, die zur Deutung der komplizierteren Formen des Zeeman-Effektes, insbesondere der Quadruplets geführt hat. Das Wesentliche derselben ist die Annahme, daß mit den in der Welle schwingenden Vektoren (oder Elektronen) bei Erregung des Feldes andere Vektoren (oder materielle Systeme) gekoppelt werden, die zur Ausführung von Eigenschwingungen befähigt sind, aber direkt dem Felde der Lichtwelle nicht unterliegen, und demgemäß auch nicht strahlen.

Die Schwingungskomponente β_h der auf Elektronenbewegung zurückgeführten Teilpolarisation parallel zum Magnetfelde sollte hiernach z. B. mit der Komponente β_h des Hilfsvektors und der Komponente Z der elektrischen Feldstärke in der Lichtwelle verknüpft sein durch die Formeln

$$\begin{aligned} 1) \quad & \beta_h + a_h \frac{\partial \beta_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \beta_h}{\partial t^2} + d_h \beta_h = \varepsilon_h Z, \\ & \beta_h + a_h \frac{\partial \beta_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \beta_h}{\partial t^2} + d_h \beta_h = 0. \end{aligned}$$

Hierin bezeichnen a_h, b_h, d_h und ε_h Konstanten, d_h ist eine Funktion der magnetischen Feldstärke, die mit jener verschwindet, aber im übrigen noch nicht aus den Beobachtungen abzuleiten ist. Setzt man dann kurz

$$2) \quad \vartheta^2 + ia_h \vartheta - b_h = \mathcal{Q}_h, \quad \vartheta^2 + ia_h \vartheta - b_h = \mathcal{D}_h$$

wobei ϑ die reduzierte Schwingungsperiode bezeichnet, so ergibt sich für den komplexen Brechungsindex ν einer senkrecht zu den Kraftlinien des äußeren Feldes fortschreitenden und ihnen parallel schwingenden Welle

$$3) \quad \nu^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 \mathcal{D}_h}{\mathcal{Q}_h \mathcal{D}_h - d_h^2 \vartheta^4}.$$

Wir wollen diese Formel, die s. Z. im wesentlichen nur aufgestellt worden ist, jetzt etwas näher betrachten, und zwar speziell

1) W. Voigt, Wied. Ann. 68, 352, 1899.

für die nächste Umgebung eines isolierten schmalen Absorptionsstreifens, dessen Parameter wir ohne Indizes führen. Wir setzen demgemäß

$$4) \quad \nu^2 = n_0^2 + \frac{\varepsilon \vartheta^2 \mathfrak{D}}{\Theta \mathfrak{D} - d^2 \vartheta^2},$$

wo nun n_0 den reellen Brechungsindex bezeichnet, der in dem betrachteten Bereich bei Abwesenheit des betreffenden Absorptionsstreifens herrschen würde. Ferner kürzen wir ab

$$5) \quad \varepsilon \vartheta^2 = f, \Theta = G + iH, \mathfrak{D} = g + ih, d\vartheta^2 = k,$$

wobei dann f, H, h, k in dem behandelten Bereich als konstant gelten können, während G und g mit der Periode variieren. Speziell werden G resp. g sehr klein, wenn sich die Periode ϑ der Eigenperiode \sqrt{b} resp. \sqrt{b} von β_λ und β_λ nähert. k enthält allein von allen Parametern die Stärke des Magnetfeldes.

Eine einfache Rechnung liefert die Beziehung

$$6) \quad 2n^2\kappa = \frac{f[H(g^2 + h^2) + hk^2]}{(Gg - Hh - k^2)^2 + (Hg + Gh)^2},$$

wobei n den reellen Brechungsindex, κ den Absorptionsindex bezeichnet. Die beobachtete Absorption bestimmt sich durch $n\kappa$, es ist aber in den uns beschäftigenden Fällen schwacher Absorption erlaubt, von der Veränderlichkeit von n in dem betrachteten Bereich abzusehen und die Diskussion an den Ausdruck für $2n^2\kappa$ anzuknüpfen.

Ist das Magnetfeld nicht erregt, so ist $k = 0$, und die Formel (6) reduziert sich auf

$$7) \quad 2n^2\kappa = \frac{fH}{G^2 + H^2},$$

was bekanntlich die Existenz eines Absorptionsstreifens nahe bei $G = 0$ ausspricht. Die Erregung des Feldes ändert das Verhalten in komplizierter und allgemein nicht leicht erkennbarer Weise.

Zwei spezielle Fälle, die sich durch Einfachheit auszeichnen, mögen vorweg genommen werden.

Ist $\Theta = \mathfrak{D}$, also $a = a$, $b = b$, so wird aus (4)

$$8) \quad \nu^2 = n_0^2 + \frac{1}{2} \varepsilon \vartheta^2 \left(\frac{1}{\Theta - d\vartheta^2} + \frac{1}{\Theta + d\vartheta^2} \right),$$

d. h. der Absorptionsstreifen, der nahe bei $\vartheta^2 = b$ lag, zerfällt durch das Magnetfeld in zwei nach beiden Seiten äquidistante.

Ist umgekehrt b sehr stark von b verschieden, so ist nahe dem ursprünglichen Absorptionsstreifen g groß gegen G, H, h , und

man kann dort schreiben

$$9) \quad 2n^2\kappa = \frac{fHg^2}{(Gg - k^2)^2 + H^2g^2}.$$

Da jetzt nur G merklich von der Periode ϑ abhängt, ist das Maximum von $2n^2\kappa$ dadurch gegeben, daß

$$G = k^2/g,$$

und da $G = \vartheta^2 - b$ ist, so kann man, indem man $\vartheta = \sqrt{b}(1 + \delta)$ setzt, schreiben

$$G = 2b\delta, \quad g = b - b,$$

also

$$10) \quad \delta = k^2/2b(b - b).$$

Dies sagt aus, daß der ursprüngliche Absorptionsstreifen in der Richtung größerer oder kleinerer Perioden verschoben wird, je nachdem $b \geq b$, d. h. je nachdem die Eigenperiode von $\beta_0 \geq$ der von β_0 ist.

Im Bereich der Eigenperiode von β_0 ist in dem vorausgesetzten Falle umgekehrt G groß gegen H, h und g , so daß hier gilt

$$11) \quad 2n^2\kappa = \frac{f[H(g^2 + k^2) + hk^2]}{(Gg - k^2)^2 + G^2h^2}.$$

Dies gibt bei hinreichend kleinem h ein Maximum der Absorption in der Nähe von

$$g = k^2/G,$$

aber dies Maximum ist wegen des als groß vorausgesetzten G immer sehr klein, nämlich von der Größenordnung von fH/G^2 , d. h. von der Absorption, die vor Erregung des Feldes in dem betrachteten Bereiche herrschte, und die nach Annahme unmerklich ist. Die Lage des Maximum bestimmt sich bei der Substitution $\vartheta = \sqrt{b}(1 + \delta)$ durch

$$12) \quad \delta = k^2/2b(b - b);$$

es liegt also von \sqrt{b} nach größeren oder kleineren Perioden, je nachdem $b \geq b$ ist.

In diesem Falle reduziert sich somit die Wirkung des Feldes im wesentlichen auf eine bloße Verschiebung des Absorptionsstreifens, die je nach Umständen in der Richtung nach rot oder violett stattfinden kann.

Nach diesen von den extremen speziellen Fällen gelieferten Resultaten kann man nun die Aussage der allgemeinen komplizierten Formel (6), die sich zu direkter Behandlung wenig eignet,

mit ziemlicher Sicherheit vermuten. Weicht G und H von g und h ab, so wird mit wachsender Größe des Unterschiedes die bei Gleichheit stattfindende symmetrische Zerlegung der Absorptionslinien mehr und mehr dissymmetrisch. Die Dissymmetrie tritt sowohl bezüglich der Lage, als bezüglich der Intensität ein; die der Urlage näher verbleibende Komponente behält die größere Intensität, sie kann aber je nach Umständen ebensowohl nach der roten, wie nach der violetten Seite des Spektrums hinliegen.

Setzt man in (6) $G = G_0 + e$, $g = G_0 - e$, so bezeichnet nach der Bedeutung von G und g der Betrag $2e$ die Differenz der Quadrate der Eigenschwingungen der beiden Vektorkomponenten \mathfrak{J}_0 und \mathfrak{J}_e , und das für den Vorgang in erster Linie maßgebende Glied $Gg - Hh - k^2$ wird zu $G_0^2 - Hh - (e^2 + k^2)$. Es verbindet sich also e^2 additiv mit k^2 .

Dies zeigt, daß eine Vergrößerung der in k enthaltenen Stärke des magnetischen Feldes auf die Erscheinung eine ähnliche Wirkung äußern wird, wie eine Vergrößerung der Differenz der Eigenschwingungen von \mathfrak{J}_0 und \mathfrak{J}_e ; auch sie wird demnach die Dissymmetrie der Komponenten des Absorptionsstreifens nach Lage und Intensität befördern.

Zusammengehörige Absorptionsstreifen in den Hauptspektren eines rhombischen Krystalles. Um nun die Formeln der magnetooptischen Wirkungen für einen Krystall rhombischer Symmetrie zu bilden — welcher Fall für unsere Zwecke sowohl einfach, als allgemein genug ist — haben wir von den Dispersionsgleichungen für diesen Fall auszugehen, also an das System

$$\begin{aligned} \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} &= \epsilon_h X, \\ 13) \quad \mathfrak{Y}_h + a'_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b'_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} &= \epsilon'_h Y, \\ \mathfrak{Z}_h + a''_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b''_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} &= \epsilon''_h Z \end{aligned}$$

anzuknüpfen, welches die Krystallaxen als Koordinatenachsen voraussetzt.

In diesen Formeln erscheinen die Komponenten \mathfrak{X}_h , \mathfrak{Y}_h , \mathfrak{Z}_h der Teilpolarisationen als von einander gänzlich unabhängig; eine jede hat ihre besondere Eigenschwingungsdauer und ihre eigne Dämpfung; einem jeden Komponentensystem entspricht ein eignes Hauptabsorptionsspektrum, und es bleibt zunächst vollständig willkürlich, welche Glieder der Reihen $\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2, \mathfrak{X}_3, \dots, \mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Y}_2, \mathfrak{Y}_3, \dots, \mathfrak{Z}_1, \mathfrak{Z}_2, \mathfrak{Z}_3, \dots$

man als zusammengehörig ansehen will. Die gewöhnlichen Absorptions- und Dispersionsvorgänge gestatten ebensowohl z. B.

$$\mathfrak{X}_1, \mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Z}_1; \mathfrak{X}_2, \mathfrak{Y}_2, \mathfrak{Z}_2; \mathfrak{X}_3, \mathfrak{Y}_3, \mathfrak{Z}_3$$

als Komponenten eines Vektors anzusehen, als

$$\mathfrak{X}_1, \mathfrak{Y}_1, \mathfrak{Z}_1; \mathfrak{X}_2, \mathfrak{Y}_2, \mathfrak{Z}_2; \mathfrak{X}_3, \mathfrak{Y}_3, \mathfrak{Z}_3.$$

Anders, wenn es sich um die Berechnung der Wirkung eines äußeren Magnetfeldes P handelt. Was insbesondere den fundamentalen Ansatz angeht, der sich nach Lorentz durch die auf schwingende Elektronen ausgeübte Kraft deutet und zu den Gesetzen der normalen Triplets führt, so wird bei ihm die auf einen Vektor \mathfrak{R}_h ausgeübte Wirkung durch das Vektorprodukt $[\mathfrak{R}_h, P]$ gemessen, ihre Komponenten hängen also von allen drei Komponenten der Geschwindigkeit \mathfrak{R}_h ab, und ihre Berechnung erfordert die Kenntnis, welche Komponenten $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ demselben Vektor — derselben Elektronenart — zugehören.

Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung für die gewöhnliche Theorie der Absorption und Dispersion pleochroitischer Krystalle.

Die Beobachtung der drei Hauptabsorptionsspektren eines rhombischen Krystalles vermag — gleichviel mit wie großen Schwierigkeiten — die Werte der sämtlichen Parameter $a_h, b_h, \epsilon_h; a'_h, b'_h, \epsilon'_h; a''_h, b''_h, \epsilon''_h$ für die Komponenten $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ nach den Krystallaxen zu vermitteln; sie gibt aber keinerlei Aufschluß darüber, welche Tripel dieser Parameter ein und demselben Vektor zugehören, welche Absorptionsstreifen in den verschiedenen Spektren einander entsprechen. Wie nun die an Lorentz anknüpfende Theorie der magnetooptischen Wirkungen die Kenntnis dieser Beziehungen verlangt, so wird die Vergleichung ihrer Folgerungen mit der Erfahrung — gleichviel mit welchen Schwierigkeiten — umgekehrt die Mittel bieten, um die Zusammengehörigkeit irgend welcher Absorptionsstreifen der drei Spektren, also dreier Schwingungskomponenten $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ zu erweisen. Das ist offenbar ein Punkt von großer prinzipieller Bedeutung, wenn auch vorläufig noch nicht allzuviel Hoffnung auf die wirkliche Durchführung dieser Untersuchung gestattet ist. (Die Analogie mit der Anwendung des Zeeman-Effektes zur Auffindung von Linienserien fällt in die Augen.)

Jedenfalls sind die Krystalle mit feinen Absorptionsstreifen (wie z. B. Xenotim), die magnetooptische Effekte relativ leicht erkennen lassen, die ersten, an welche die Untersuchung anzuknüpfen hat. Dabei scheint übrigens ein ganz wildes Probieren bei der

Auswahl der vermutlich zusammengehörigen Absorptionsstreifen nicht nötig zu sein. Die Spektrentafeln, welche die Resultate der schönen Untersuchungen des Herrn H. Becquerel ¹⁾ über die Hauptabsorptionsspektren von Scheelit, Xenotim, Parisit, Didymsulfat, Didym-Kaliumnitrat veranschaulichen, geben in dieser Hinsicht vielmehr bestimmte und willkommene Winke. Jeder Gruppe von Absorptionsstreifen in dem einen Hauptspektrum entspricht nach Lage und gelegentlich auch nach Anordnung eine ähnliche in dem andern oder den beiden andern, und es erscheint selbstverständlich, den einem Absorptionsstreifen in dem ersten Spektrum zugehörigen zunächst in den entsprechenden Gruppen der anderen zu suchen.

Die Hauptgleichungen. Neben der oben als „Lorentzschen“ bezeichneten Wirkung eines Magnetfeldes haben wir nun nach dem S. 4 Gesagten noch jene weitere einzuführen, die zur Erklärung der komplizierteren Formen des Zeeman-Effectes führt. Wir gelangen dadurch zu der folgenden Erweiterung des Systemes (13)

$$\begin{aligned}
 & \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + d_h \mathfrak{X}_h + \varepsilon_h c_h \left(\Gamma \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - B \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} \right) = \varepsilon_h X, \\
 13) \quad & \mathfrak{Y}_h + a'_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b'_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} + d'_h \mathfrak{Y}_h + \varepsilon'_h c_h \left(A \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} - \Gamma \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} \right) = \varepsilon'_h Y, \\
 & \mathfrak{Z}_h + a''_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b''_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} + d''_h \mathfrak{Z}_h + \varepsilon''_h c_h \left(B \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} - A \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} \right) = \varepsilon''_h Z; \\
 & \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + d_h \mathfrak{X}_h = 0, \\
 14) \quad & \mathfrak{Y}_h + a'_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b'_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} + d'_h \mathfrak{Y}_h = 0, \\
 & \mathfrak{Z}_h + a''_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b''_h \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} + d''_h \mathfrak{Z}_h = 0.
 \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen A, B, Γ die Komponenten des äußeren Magnetfeldes, und es ist aus dem früher von mir ²⁾ benutzten Parameter c_h im ersten System je der Faktor $\varepsilon_h, \varepsilon'_h, \varepsilon''_h$ herausgezogen, weil nach dem Prinzip der Energie nach Division mit diesen Größen die Klammern in allen drei Gleichungen denselben Faktor haben müssen. Die d_h messen die magnetische Koppelung der Vektorkomponenten $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ einer-, der $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ andererseits; man wird nach früherem d_h als allein von A, d'_h allein von B, d''_h allein von

1) H. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 14, 170, 1888.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 67, p. 347, 1899.

Γ abhängig¹⁾ und mit diesen Größen verschwindend betrachten dürfen. Die Indizes h beziehen sich auf die verschiedenen Elektronengattungen.

Für periodische Schwingungen folgt aus (14)

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_h \mathfrak{X}_h + i(\Gamma_h \mathfrak{Y}_h - B_h \mathfrak{Z}_h) &= X, \\ 15) \quad \mathcal{A}_h \mathfrak{Y}_h + i(\mathcal{A}_h \mathfrak{Z}_h - \Gamma_h \mathfrak{X}_h) &= Y, \\ \mathcal{A}'_h \mathfrak{Z}_h + i(B_h \mathfrak{X}_h - \mathcal{A}_h \mathfrak{Y}_h) &= Z, \end{aligned}$$

wobei

$$16) \quad \mathcal{A}_h = \frac{1}{\varepsilon_h} \left(\frac{\mathcal{Q}_h}{\vartheta^2} - \frac{d_h^2 \vartheta^2}{\mathfrak{D}_h} \right), \quad \dots, \quad A_h = c_h \frac{A}{\vartheta}, \quad \dots$$

hinzu kommen die Maxwell-Hertzschen Grundgleichungen

$$17) \quad \frac{\partial A}{\partial t} = v \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v \left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z} \right)$$

u. s. f., wobei die Polarisationen

$$\mathfrak{X} = X + \sum \mathfrak{X}_h, \quad \dots$$

sind. Verlaufen die magnetischen Kraftlinien der Z -Axe parallel, so ist

$$A_h = 0, \quad B_h = 0, \quad \Gamma_h = P_h = c_h P / \vartheta,$$

wobei wieder P die Feldstärke bezeichnet, und aus (15) wird

$$\begin{aligned} 18) \quad \mathcal{A}_{h0} \mathfrak{X}_h + i P_h \mathfrak{Y}_h &= X, \\ \mathcal{A}'_{h0} \mathfrak{Y}_h + i P_h \mathfrak{X}_h &= Y, \quad \mathcal{A}'_h \mathfrak{Z}_h = Z; \end{aligned}$$

\mathcal{A}_h und \mathcal{A}'_h nehmen wegen $d_h = 0$, $d'_h = 0$ hierbei die einfacheren Formen an

$$19) \quad \mathcal{A}_{h0} = \mathcal{Q}_h / \varepsilon_h \vartheta^2, \quad \mathcal{A}'_{h0} = \mathcal{Q}'_h / \varepsilon'_h \vartheta^2.$$

Für die Polarisationen ergibt sich hiernach

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= X \left(1 + \sum \frac{\mathcal{A}'_{h0}}{N_h} \right) - i Y \sum \frac{P_h}{N_h}, \\ 20) \quad \mathfrak{Y} &= Y \left(1 + \sum \frac{\mathcal{A}_{h0}}{N_h} \right) + i X \sum \frac{P_h}{N_h}, \quad \mathfrak{Z} = Z \left(1 + \sum \frac{1}{\mathcal{A}''_h} \right), \\ N_h &= \mathcal{A}_{h0} \mathcal{A}'_{h0} - P_h^2. \end{aligned}$$

Die für uns in Betracht kommenden Hauptfälle sind dadurch charakterisiert, daß die Fortschrittingsrichtung in eine der Hauptachsen fällt. Fortpflanzungen parallel der X - und parallel der

1) Ueber noch allgemeinere Koppelungen s. W. Voigt, Wied. Ann. 68, p. 352, 1899; dergleichen heranzuziehen geben indeß die vorliegenden Beobachtungen zunächst keine Veranlassung.

Y-Axe sind dabei nicht wesentlich verschieden, — der Hauptunterschied beruht nach der Theorie darin, ob die Fortschreitung parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes stattfindet.

Fortpflanzung normal zum Feld. Fällt die Wellennormale in die X-Axe, so ist nach (17) $\mathfrak{K} = 0$, und es folgt aus (20) für die parallel zur XY-Ebene und die parallel zur Z-Axe stattfindenden Schwingungen

$$21) \quad \nu_y^2 = 1 + \sum \frac{\mathcal{A}_{h0}}{N_h} - \frac{\left(\sum \frac{P_h}{N_h}\right)^2}{1 + \sum \frac{\mathcal{A}'_{h0}}{N_h}}, \quad \nu_z^2 = 1 + \sum \frac{1}{\mathcal{A}'_h}.$$

Analog gilt, wenn die Welle längs der Y-Axe, fortschreitet, $\mathfrak{Y} = 0$ und

$$22) \quad \nu_x^2 = 1 + \sum \frac{\mathcal{A}'_{h0}}{N_h} - \frac{\left(\sum \frac{P_h}{N_h}\right)^2}{1 + \sum \frac{\mathcal{A}_{h0}}{N_h}}, \quad \nu_z^2 = 1 + \sum \frac{1}{\mathcal{A}'_h}.$$

Bei Abwesenheit eines Magnetfeldes nehmen die Ausdrücke für alle drei ν^2 die Form von ν_x^2 an, und gewinnen alle \mathcal{A} die aus (19) ersichtliche einfache Bedeutung. Absorptionsstreifen liegen in diesem Falle immer da, wo der reelle Teil eines der \mathcal{A} resp. \mathcal{C} sehr klein wird

Nahe diesen Stellen des Spektrums überwiegt dann ein Glied der Summen, das wir wieder ohne Index führen, alle übrigen, und wir können dort ähnlich wie S. 511 setzen

$$23) \quad \nu_x^2 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N} - \frac{P_0^2}{N^2 \left(n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}_0}{N} \right)}, \quad N = \mathcal{A}_0 \mathcal{A}'_0 - P_0^2$$

$$\nu_y^2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}_0}{N} - \frac{P_0^2}{N^2 \left(n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N} \right)}, \quad \nu_z^2 = n_{30}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'_h}.$$

Die Ausdrücke für ν_x^2 und ν_y^2 lassen sich leicht auf die Formen bringen

$$24) \quad \frac{n_{10}^2}{\nu_x^2} = 1 - \frac{1 + \mathcal{A}'_0 n_{20}^2}{(1 + \mathcal{A}_0 n_{10}^2)(1 + \mathcal{A}'_0 n_{20}^2) - n_{10}^2 n_{20}^2 P^2},$$

$$\frac{n_{20}^2}{\nu_y^2} = 1 - \frac{1 + \mathcal{A}_0 n_{10}^2}{(1 + \mathcal{A}_0 n_{10}^2)(1 + \mathcal{A}'_0 n_{20}^2) - n_{10}^2 n_{20}^2 P^2}.$$

Wir knüpfen hieran zunächst noch eine allgemeine Bemerkung.

Aus

$$\nu^2 = n_0^2 + \frac{f}{G + iH}$$

ist oben gefolgert worden

$$25) \quad 2n^2\kappa = \frac{fH}{G^2 + H^2}.$$

Schreibt man diese Formel

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{G + iH}{n_0^2(G + iH) + f},$$

so ergibt sich

$$26) \quad \frac{2\kappa}{n^2} = \frac{fH}{(n_0^2 G + f)^2 + n_0^4 H^2}.$$

Die Vergleichung mit (25) ergibt, daß die Bedingung dafür, daß innerhalb des Absorptionsstreifens n als konstant und zwar gleich n_0 angesehen werden kann, die ist, daß in der Klammer des Nenners von (26) f vernachlässigt werden kann. In der Tat: aus (25) folgt ein Maximum für $2n^2\kappa$ bei $G = 0$, aus (26) ein solches für $2\kappa/n^2$ bei $G = f/n_0^2$, sollen beide merklich zusammenfallen, so muß f/n_0^2 eine sehr kleine Größe sein.

In den Formeln (24) stehen die \mathcal{A} an Stelle von $(G + iH)/f$ früher, demgemäß kommt die oben erwähnte Vernachlässigung auf die Beseitigung von 1 neben $\mathcal{A}_0 n_{10}^2$ und $\mathcal{A}'_0 n_{20}^2$ hinaus. Hierdurch gewinnen wir aus (24) die Beziehungen

$$27) \quad \frac{n_{10}^2}{\nu_x^2} = 1 - \frac{\mathcal{A}'_0}{n_{10}^2 (\mathcal{A}_0 \mathcal{A}'_0 - P^2)},$$

$$\frac{n_{20}^2}{\nu_y^2} = 1 - \frac{\mathcal{A}_0}{n_{20}^2 (\mathcal{A}_0 \mathcal{A}'_0 - P^2)}.$$

Diese Formeln haben wegen der Aequivalenz von n_0^2/ν^2 und ν^2/n_0^2 in bezug auf die Berechnung der Absorption genau die Gestalt von (4), nur tritt jetzt neben der Schwingung der Vektorkomponente \mathfrak{X}_0 oder \mathfrak{Y}_0 nicht diejenige der ihr magnetisch gekoppelten \mathfrak{x}_0 oder \mathfrak{y}_0 auf, sondern je die Schwingung von \mathfrak{Y}_0 resp. \mathfrak{X}_0 . Infolge hiervon lassen sich die S. 511 bis 513 erhaltenen Resultate unmittelbar auf den vorliegenden Fall übertragen, und man kann folgendes behaupten.

Haben die Komponenten \mathfrak{X} und \mathfrak{Y} ihren Absorptionsstreifen gemeinsam ($\mathcal{A}_0 = \mathcal{A}'_0$), so werden beide bei einer Einwirkung des Feldes parallel der Z -Axe sich symmetrisch teilen. Weichen die beiden Streifen nach Lage und Stärke ein wenig ab, so wird die

Teilung nach Lage und Stärke unsymmetrisch stattfinden und die Dissymmetrie bei beiden Streifen die entgegengesetzte sein. Bei wachsendem Abstand der beiden Streifen (gelegentlich auch bei wachsender Stärke des Magnetfeldes) nimmt die eine Komponente eines jeden von ihnen an Stärke ab, und schließlich bleibt nur eine entgegengesetzte Verschiebung der beiden Streifen übrig. Während die symmetrische Trennung nahezu der Feldstärke selbst proportional verläuft, weicht die dissymmetrische mehr und mehr von diesem Gesetz ab; die einfache Verschiebung folgt näher der Proportionalität mit dem Quadrat der Feldstärke.

Beiläufig sei bemerkt, daß die Gleichungen (27) direkt aus den ersten Formeln (21) und (22) gewonnen werden können, wenn man in diesen das letzte Glied vernachlässigt. Hieraus folgt, daß die S. 12 eingeführte Annäherung mit dieser Vernachlässigung äquivalent ist, und man statt der ersten Formeln (21) und (22) auch schreiben kann

$$28) \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{A_0'}{N}, \quad v_y^2 = n_{20}^2 + \frac{A_0}{N}.$$

Dies bezüglich der Ausdrücke für v_x^2 und v_y^2 . Die Formel (23') für v_z^2 zeigt, daß diese Größe sich genau verhält wie v^2 auf S. 5; die Zerlegung des betreffenden Absorptionsstreifens wird hier also durch den mit β gekoppelten Vektor β bestimmt.

Fortpflanzung parallel zum Felde. Schreitet die Welle parallel der Z -Axe, d. h. parallel den magnetischen Kraftlinien fort, so ist $\beta = 0$, und die Formeln (18) für \mathcal{X} und \mathcal{Y} ergeben zwei Schwingungen in Ellipsen, deren große Axen resp. nahe mit der X - und Y -Axe zusammenfallen. Für den komplexen Brechungsindex ν gilt die Formel

$$29) \quad \left(1 - \nu^2 + \sum \frac{A_{h0}'}{N_h}\right) \left(1 - \nu^2 + \sum \frac{A_{h0}}{N_h}\right) = \left(\sum \frac{P_h}{N_h}\right)^2.$$

Sind die beiden Summen links gleich, so ist der Krystall einaxig, und die Z -Axe ist seine optische Axe. Hier ergeben sich dieselben Gesetze wie bei isotropen Medien: Zerlegung der Welle in zwei zirkulare mit den komplexen Brechungsindizes

$$30) \quad \nu^2 = 1 + \sum \frac{1}{A_{h0} \pm P_h}$$

und demgemäß mit gegen die ursprünglichen symmetrisch verschobenen Absorptionsstreifen. Auf diesen Fall gehen wir nicht näher ein.

Sind die Summen merklich verschieden, d. h., ist in der Rich-

tung der Z -Achse beträchtliche Doppelbrechung vorhanden, so löst man die Gleichung (29) nach v^2 am besten in der gewohnten Weise durch Annäherung auf, indem man je in dem einen Faktor links denjenigen Wert für $1 - v^2$ einsetzt, der den andern zu Null macht. So ergibt sich

$$\begin{aligned}
 v_x^2 &= 1 + \sum \frac{\mathcal{A}'_{h0}}{N_h} - \frac{\left(\sum \frac{P_h}{N_h}\right)^2}{\sum \frac{\mathcal{A}_{h0} - \mathcal{A}'_{h0}}{N_h}}, \\
 v_y^2 &= 1 + \sum \frac{\mathcal{A}_{h0}}{N_h} - \frac{\left(\sum \frac{P_h}{N_h}\right)^2}{\sum \frac{\mathcal{A}'_{h0} - \mathcal{A}_{h0}}{N_h}},
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

wobei, wie früher, $N_h = \mathcal{A}_{h0} \mathcal{A}'_{h0} - P_h^2$.

In der Umgebung eines der ursprünglichen Absorptionsstreifens schreiben wir wieder

$$\begin{aligned}
 v_x^2 &= n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N} - \frac{P^2/N^2}{n_{20}^2 - n_{10}^2 + (\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}'_0)/N}, \\
 v_y^2 &= n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}_0}{N} - \frac{P^2/N^2}{n_{10}^2 - n_{20}^2 + (\mathcal{A}'_0 - \mathcal{A}_0)/N}.
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

Läßt man wie früher in den mit P^2 proportionalen Gliedern 1 neben $\mathcal{A}n_{20}^2$ und $\mathcal{A}'n_{10}^2$ fort, so kann man dafür schreiben

$$\begin{aligned}
 v_x^2 &= n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N} - \frac{P^2}{(n_{10}^2 - n_{20}^2)N^2}, \\
 v_y^2 &= n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}_0}{N} - \frac{P^2}{(n_{20}^2 - n_{10}^2)N^2}.
 \end{aligned}
 \tag{33}$$

Nach dem zu (28) Gesagten darf man annehmen, daß bei merklicher Doppelbrechung auch hier die ersten beiden Glieder die Erscheinung im wesentlichen bestimmen. Es werden demgemäß bezüglich der Qualität der zu erwartenden Erscheinungen die Bemerkungen von S. 518 verwendbar bleiben. Doch mag auf einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Fällen aufmerksam gemacht werden: hier handelt es sich um die Absorptionslinien in zwei Hauptspektren, die beide bei derselben Beobachtungsrichtung wahrgenommen werden können und sich bei einfallendem natürlichen Licht auch superponieren. Dort kamen zusammengehörige, d. h. auf denselben Vektoren beruhende Streifen in zwei Hauptspektren in Betracht, die in zwei zu einander normalen Richtungen beobachtet werden, bei (elektrischen) Schwingungen,

die je der andern Beobachtungsrichtung parallel liegen, die sich also nicht superponieren. Dies ist zu richtigem Verständnis der Vorgänge wohl zu beachten.

Die übereinstimmenden Fälle. Wir wollen nun in einem Schema die verschiedenen Fälle zusammenstellen, die resultieren, wenn man sowohl die Feldstärke P als die Fortpflanzungsrichtung sukzessive in alle drei Koordinatenachsen legt. Dabei sollen die Formeln (21), (22) und (33) in den betreffenden Annäherungen benutzt werden.

$$P \parallel X, \quad \omega \parallel X, \quad v_y^2 = n_{30}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N}, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N};$$

$$\omega \parallel Y, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N}, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}};$$

$$\omega \parallel Z, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}}, \quad v_y^2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N};$$

$$N = \mathcal{A}'_0 \mathcal{A}'_0 - P^2.$$

$$P \parallel Y, \quad \omega \parallel X, \quad v_y^2 = n_{30}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'}, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'};$$

$$\omega \parallel Y, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'};$$

$$\omega \parallel Z, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad v_y^2 = n_{20}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'};$$

$$N' = \mathcal{A}'_0 \mathcal{A}'_0 - P^2.$$

$$P \parallel Z, \quad \omega \parallel X, \quad v_y^2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N''}, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}''};$$

$$\omega \parallel Y, \quad v_z^2 = n_{30}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}''}, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N''};$$

$$\omega \parallel Z, \quad v_x^2 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N''}, \quad v_y^2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N''};$$

$$N'' = \mathcal{A}'_0 \mathcal{A}'_0 - P^2.$$

Man sieht, daß unter den aufgeführten v^2 eine große Zahl übereinstimmen.

Geht man nun vom rhombischen zu einem optisch einaxigen Kristall über, dessen Hauptaxe die X -Axe sein mag, so ist in den vorstehenden Formeln $\mathcal{A}' = \mathcal{A}''$, $\mathcal{A}'_0 = \mathcal{A}''_0$, $n_{30} = n_{30}$ zu setzen, und es kommen für den Fall, daß P und $\omega \parallel X$ sind, jetzt die in (30) angegebenen Formeln zur Anwendung. Da überdies hier die Fälle $P \parallel Y$ und $P \parallel Z$ nicht wesentlich verschieden sind, so gelangt man

zu folgendem Schema

$$P \parallel X, \quad \omega \parallel X, \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'_0 - P}, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'_0 + P}, \quad (1V)$$

$$\omega \parallel Y, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N}, \quad (II^2) \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}}, \quad (II^1)$$

$$\left[\omega \parallel Z, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}}, \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N} \right],$$

$$N = \mathcal{A}'_0 - P^2.$$

$$P \parallel Y, \quad \omega \parallel X, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'}, \quad (I^1) \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad (I^2)$$

$$\omega \parallel Y, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad (V^1) \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad (V^2)$$

$$\omega \parallel Z, \quad \nu'_2 = n_{20}^2 + \frac{\mathcal{A}'_0}{N'}, \quad (III^2) \quad \nu'_1 = n_{10}^2 + \frac{1}{\mathcal{A}'}, \quad (III^1)$$

$$N' = \mathcal{A}'_0 \mathcal{A}' - P^2.$$

Schließt man die eingeklammerten Fälle aus, die den unmittelbar vorhergehenden äquivalent sind, so erhält man 10 geometrisch verschiedene Fälle, die sämtlich von Herrn J. Becquerel der Beobachtung unterworfen sind. Die in Klammer beigesetzten Zahlen geben die Ordnungszahlen der betreffenden Beobachtungsreihe an, wobei die Reihen I, II, III in Herrn Becquerels erster Abhandlung wirklich mit diesen Zahlen bezeichnet sind, den Reihen IV und V in der zweiten Abhandlung aber die betreffenden Zahlen erst beigelegt worden sind.

Nach Herrn Becquerels Beobachtungen bestehen Uebereinstimmungen zwischen den Reihen

$$I^1 \text{ und } III^1, \quad I^2 \text{ und } V^1, \quad III^2 \text{ und } V^2,$$

während die übrigen von einander merklich unabhängig sind. Die vorstehende Tabelle ist hiermit in vollständiger Uebereinstimmung.

Die übrigen Beobachtungsergebnisse. Was im einzelnen das Verhalten der Absorptionsstreifen des Xenotim angeht, so ergaben die Beobachtungen von Herrn J. Becquerel überwiegend dieselben Typen, die im vorstehenden besprochen sind. Symmetrische Zerlegungen oder symmetrische Verbreiterungen, die als der Anfang von solchen aufgefaßt werden können, unsymmetrische Zerlegungen, bei denen die weiter entfernte Komponente die schwächere ist und mit wachsendem Felde sich noch weiter abschwächt, dem entsprechende unsymmetrische Verbreiterungen, endlich Verschiebungen

ohne Andeutungen einer Zerlegung oder Verbreiterung finden sich in der umfangreichen Zusammenstellung verzeichnet; und zwar kommen beide Arten von Dissymmetrien (nach rot und nach violett) ungefähr gleich oft vor. Man wird nach dem Vorstehenden alle diese Erscheinungen als durch das bei dem Zeeman-Effekt der Dämpfe bewährte Erklärungssystem befriedigend dargestellt erachten dürfen.

Das von Herrn J. Becquerel als überraschend besonders hervorgehobene verschiedene Verhalten desselben Absorptionsstreifens des ordinären Hauptspektrum in den Fällen I¹ und II² ist in vollständiger Uebereinstimmung mit der obigen Zusammenstellung, wo beide Effekte sich durch ganz verschiedene Funktionen darstellen.

Ebenso kann nicht überraschen, daß die Größenordnung der Zerlegungen teilweise die bei Dämpfen beobachteten übertrifft; es handelt sich hier eben um ganz andere Verhältnisse, und eine Berechnung nach den Lorentzschen Formeln für normale Triplets würde vielfach gar nicht zulässig sein. Insbesondere sind nach der Theorie die Effekte im allgemeinen gar nicht mit der Feldstärke proportional, sondern folgen komplizierteren z. B. quadratischen Gesetzen. Irre ich nicht, so geben die Tabellen Herrn Becquerels auch eine Andeutung für ein solches Verhalten. Während der Autor nämlich ausdrücklich die vollständige Uebereinstimmung der Fälle I² und V¹ betont, gibt er bei der Linie 4) im ersten Falle bei ca. 32000 Einheiten Feldstärke die Trennung auf $0,84\mu\mu$ an, im letzten bei ca. 23000 Einheiten auf $0,23\mu\mu$; hier findet sich also eine Abweichung von der Proportionalität im Sinne des quadratischen oder biquadratischen Gesetzes.

Schwierigkeiten bieten für das Verständnis unter den beobachteten Vorgängen wohl nur die unsymmetrischen Duplets im Falle IV, wo der reine longitudinale Zeeman-Effekt vorliegt. Indessen darf man nicht vergessen, daß es keineswegs sicher ist, ob alle die beobachteten Absorptionsstreifen wirklich einfach sind, daß vielmehr die scheinbar einfachen Streifen bei festen und flüssigen Körpern sehr häufig komplizierten Bau haben¹⁾, der um so schwerer zu erkennen ist, als die Breite der einzelnen Streifen nicht unbeträchtlich zu sein pflegt. Wenn aber ein Streifen aus zwei Komponenten besteht, die sich zwar symmetrisch, aber verschieden zerlegen, so wird das Resultat offenbar unsymmetrisch aussehen.

Ueberhaupt dürfte die Breite der Streifen hier und da kompli-

1) S. z. B. Kettelers Lehrbuch der Optik.

zierend wirken; insofern bei dichter Lage die Komponenten des einen Streifens leicht in das Bereich derjenigen des andern kommen und dann, selbst wenn man (wie oben der Einfachheit halber geschehen) von einer direkten Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Vektorkomponenten $\mathfrak{X}_k, \mathfrak{X}_i, \mathfrak{X}_\kappa, \dots$ absieht, durch die Superposition scheinbare Verschiebungen der Komponenten eintreten.

Dies bezüglich des Verhaltens der Absorptionsstreifen. Was die Beobachtungen der Doppelbrechung und der Polarisationsverhältnisse angeht, so bedürfen m. E. (wie ich schon im Eingang bemerkte) einige der von H. Becquerel beschriebenen Erscheinungen zu vollständiger Aufklärung noch ergänzender Beobachtungen. Demgemäß mag es hier an einigen einzelnen Bemerkungen genügen.

Wie die (angedeutete) magnetische Doppelbrechung in der Richtung der optischen Axe infolge eines zu ihr normalen Magnetfeldes sich erklärt, zeigt die Zusammenstellung auf S. 522 in den mit I' und I'' bezeichneten Formeln.

Das anormale Verhalten der Rotationspolarisation bei einigen Linien, falls längs der in die Kraftlinien gelegten optischen Axe beobachtet wird (Fall IV), ist nicht so ganz ohne Analogien. Man kennt schon längst einige Körper, z. B. Eisenchlorid¹⁾, bei denen im Gebiete unmerklicher Absorption die elektromagnetische Drehung nicht (wie gewöhnlich) im Sinne der das Feld erzeugenden Ströme, sondern entgegengesetzt stattfindet. Jedes derartige Verhalten läßt nach der Theorie die Anwesenheit von Absorptionsstreifen von anormalem Verhalten vermuten. Dergleichen Streifen mögen noch häufiger vorkommen, als bekannt, aber durch die Wirkung zahlreicherer und kräftigerer Absorptionsstreifen von normalem Verhalten in demselben Spektrum verdeckt sein.

Der Schluß, daß bei solchen anormalen Streifen positive Ladungen die Eigenschwingungen ausführen, ist nicht völlig zwingend. Eine bekannte Theorie des Diamagnetismus nimmt z. B. an, daß die Erregung des Feldes Molekularbewegungen induziert, die innerhalb gewisser molekularer Bereiche ein Feld von entgegengesetzter Richtung bewirken. Wenn in solchen Bereichen negative Elektronen schwingen, so werden sie zu Absorptionsstreifen von dem beschriebenen anormalen Verhalten Veranlassung geben. Die Möglichkeit eines solchen Vorganges ist jedenfalls zuzugeben.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 24, p. 614 u. f., 1885.

Ueber das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung.

Von
Oskar Welgel.

Vorgelegt von Th. Liebisch in der Sitzung vom 8. Dezember 1906.

I. Teil: Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser.

Die Arbeit, deren erster Teil hier vorliegt, verfolgt das Ziel, die physikalischen Constanten der sulfidischen Erze festzustellen, die zu einem klaren Einblick in die Bildung der Erzgänge und Erzlager nötig sind. Der erste Teil umfaßt die Löslichkeit der wichtigsten Schwermetallsulfide in reinem Wasser. Später folgende Teile sollen die Temperaturcoefficienten der Löslichkeit und die Löslichkeitsbeeinflussung behandeln.

A. Arbeitsmethode.

1. Berechnung der Concentration aus der Leitfähigkeit. — Bei der außerordentlich kleinen Löslichkeit der untersuchten Stoffe war nur auf zwei Wegen eine erfolgreiche Bestimmung zu erwarten: durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung oder der elektromotorischen Kraft der Schwermetallelektrode in einer Lösung. Die letztere Methode konnte im vorliegenden Falle nicht in Frage kommen, da Elektroden von genügender Reinheit und Größe nicht in allen Fällen beschafft werden konnten.

Der Anwendung der erstgenannten Methode standen ebenfalls verschiedene Schwierigkeiten im Wege. Es handelte sich um die Fragen: In Form welcher Ionen geht das Sulfid in Lösung, welche Beweglichkeit kommt diesen Ionen zu, und wie weit ist das gelöste Sulfid hydrolytisch gespalten? Diese drei Fragen lösten sich

überraschend einfach; denn es zeigte sich im Verlauf der Untersuchung, daß richtige Löslichkeitswerte erhalten werden, wenn quantitative Hydrolyse des gelösten Sulfids angenommen wird, so daß als Ionen nur das Metall-Ion und das Hydroxyl-Ion in Frage kommen. Der bei der Hydrolyse gebildete Schwefelwasserstoff besitzt, wie Messungen ergaben, eine so geringe Leitfähigkeit, daß diese gegenüber dem Leitvermögen des Hydroxyds vernachlässigt werden kann.

In einigen Fällen wurde eine genaue Bestimmung der Löslichkeit dadurch unmöglich gemacht, daß bislang die Beweglichkeiten mancher Metall-Ionen nicht oder nur ungenau bekannt sind.

2. Thermostat. — Die Leitfähigkeitsmessungen wurden stets bei 18° C ausgeführt. Auch die Sättigung der Lösung fand fast stets bei dieser Temperatur statt; nur in Ausnahmefällen wurde zur schnelleren Erreichung des Lösungsgleichgewichtes die Temperatur für einige Zeit erhöht. Als Thermostat diente ein verzinktes Eisenblechgefäß von etwa 45 Liter Inhalt, dessen Temperatur durch einen Toluolregulator auf $\pm 0.03^\circ$ constant erhalten werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem in $1/10^\circ$ geteilten Thermometer bestimmt. Um bei höherer Zimmertemperatur die Temperatur des Bades auf 18° halten zu können, wurde durch eine im Thermostaten liegende Bleischlange ein constanter Strom von Leitungswasser geschickt.

3. Sättigungsgefäß. — Das Sättigungsgefäß war nach den Angaben und der Zeichnung hergestellt, die W. Böttger¹⁾ der Beschreibung seines Gefäßes *D* beigegeben hat. Die Electroden waren nicht platinirt. Die Kapazität betrug 0.0935 ± 0.0001 . Die Messung der Kapazität wurde mit $1/10$ n., $1/100$ n., $1/200$ n. Chlorkaliumlösung vorgenommen und durch die Leitfähigkeitsmessung einer gesättigten Gypslösung kontrolliert. Zur Herstellung der Normallösungen wurde Chlorkalium von Merck verwandt, das gelöst und mit Alkohol wieder gefällt wurde. Die Normallösungen wurden durch Titration mit Silbernitrat und Rhodanammonium auf ihren Gehalt geprüft.

Das Leitfähigkeitsgefäß wurde durch eine federnde Klammer an einer horizontalen Welle im Thermostaten befestigt, die durch einen Heißluftmotor gedreht wurde. Ein besonderer Rührer erwies sich bei dieser Anordnung als überflüssig. Vor der Benutzung war das Leitfähigkeitsgefäß zwei Tage ausgedämpft. Die Löslich-

¹⁾ W. Böttger, Z. S. f. phys. Chem. 46. 1903. 541.

keit des Glases war hierdurch so herabgedrückt, daß sich Leitfähigkeitswasser in dem Gefäße sechs Wochen unverändert hielt.

4. Messapparate. — Die Leitfähigkeit wurde durch die Wheatstonesche Brückenschaltung mit Induktorium und Telephon bestimmt. Als Messbrücke diente eine Walzenbrücke mit einer Drahtlänge von 1,5 m. Der Draht wurde auf Kaliberfehler geprüft. Von den zwei benutzten Widerstandskästen enthielt der eine Widerstände von 1 bis 10 000 Ohm, der zweite solche von 10 000, 20 000, 30 000 Ohm. Ein Vergleich beider ergab Abweichungen von höchstens $\frac{1}{2000}$ des Nennwertes. Das kleine Induktorium besaß einen Quecksilber-Unterbrecher. Bisweilen wurde zur Verbesserung des Tonminimums ein selbstangefertigter Condensator aus zwei von einander isolierten Zinkblechplatten benutzt, der durch einen Umschalter sowohl dem Widerstandskasten wie dem Leitfähigkeitsgefäß parallel geschaltet werden konnte.

5. Leitfähigkeitswasser. — Reines Wasser zu erhalten, hatte im Laboratorium seine besonderen Schwierigkeiten. Es wurde gewöhnliches destilliertes Wasser aus einem Jenaer Glasgefäß destilliert und durch einen Silberkühler condensiert. Das Wasser wurde in einem Kolben von 5 Liter Inhalt mit Heberverschluß aufbewahrt, in den Luft nur durch ein langes mit Natronkalk gefülltes Rohr treten konnte. Die Reinheit des Wassers schwankte sehr, so dass bisweilen seine Leitfähigkeit bis $1,5 \times 10^{-6}$ stieg.

6. Die untersuchten Stoffe. — Zur Untersuchung kamen sowohl kristallisierte wie gefällte Sulfide; die kristallisierten waren teils natürliche Mineralien, teils waren sie künstlich dargestellt. Eine kurze Andeutung über die Herstellungsmethode dieser künstlichen Sulfide ist im Kapitel B jeder einzelnen Substanz beigegeben. Ihre Darstellung und die Untersuchung einiger ihrer physikalischen Eigenschaften wurde in Gemeinschaft mit Herrn Biltz ausgeführt. Die Ergebnisse werden in einer besonderen Mitteilung in ihren Einzelheiten beschrieben werden.

Die natürlichen und künstlichen kristallisierten Sulfide wurden sämtlich analysiert. Die Analysen wurden im hiesigen Laboratorium von den Herren Schwabe und Block ausgeführt, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

B. Versuche.

Zur Ausführung der Versuche wurde das nötigenfalls gepulverte Sulfid mehrere Tage mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und dann in das Sättigungsgefäß gebracht, wo es noch einige Male mit Leitfähigkeitswasser abgespült wurde.

Das Leitvermögen des reinen Wassers wurde vor der Ausführung des Versuchs im Sättigungsgefäß bestimmt; bisweilen wurde auch das eingefüllte Sulfid vorsichtig mit Wasser überschichtet, und so die Leitfähigkeit des Wassers vor dem Schütteln gemessen.

Dann begann bei constanter Temperatur das Rotieren. Von Zeit zu Zeit angestellte Messungen der Leitfähigkeit gaben Aufschluß über das Fortschreiten der Sättigung, und der Versuch wurde erst dann abgebrochen, wenn geraume Zeit keine Zunahme der Leitfähigkeit mehr festzustellen war. Die zur Sättigung der Lösung nötige Zeit schwankte bei den verschiedenen Sulfiden zwischen einigen Minuten und zehn Wochen.

Die meisten Bestimmungen wurden durch Wiederholung kontrolliert. Von den nur innerhalb der Versuchsfehler schwankenden Messungen ist im folgenden eine, die einwandfreieste, mitgeteilt.

1. **Bleisulfid.** Als Beweglichkeit für das Blei-Jon wurde 61.5, für das Hydroxyl-Jon 174 angenommen.

a. Bleiglanz von Freiberg in Sachsen.

Ausgesucht reine Spaltungsstücke wurden gepulvert und zunächst mit siedendem, dann Tage lang mit kaltem Leitfähigkeitswasser gewaschen.

	I	II	Theoretisch
Analysen:	Pb 86.46 % S 13.35 %	Pb 86.52 % S 13.39 %	Pb 86.58 % S 13.42 %
	<hr/> 99.81 %	<hr/> 99.91 %	<hr/> 100.00 %
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme Concentration in Mol. i. Liter
21 Std.	1.112×10^{-6}	1.679×10^{-6}	0.567×10^{-6} 1.20×10^{-6}

b. Bleiglanz, künstlich dargestellt durch Sublimation von gefälltem Bleisulfid bei 1100° in reinem Stickstoff.

	Theoretisch
Analyse:	Pb 87.04 % S 12.84 %
	<hr/> 99.88 %
	<hr/> 100.00 %

Aus der Analyse ergibt sich, daß der Bleiglanz freies Blei enthielt; auf den Löslichkeitswert kann dieses infolge seiner äußerst kleinen Löslichkeit keinen Einfluß ausgeübt haben.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
20 Std.	1.236×10^{-6}	1.807×10^{-6}	0.571×10^{-6}	1.21×10^{-6}

c. Bleisulfid, gefällt aus Bleiacetatlösung durch Schwefelwasserstoff.

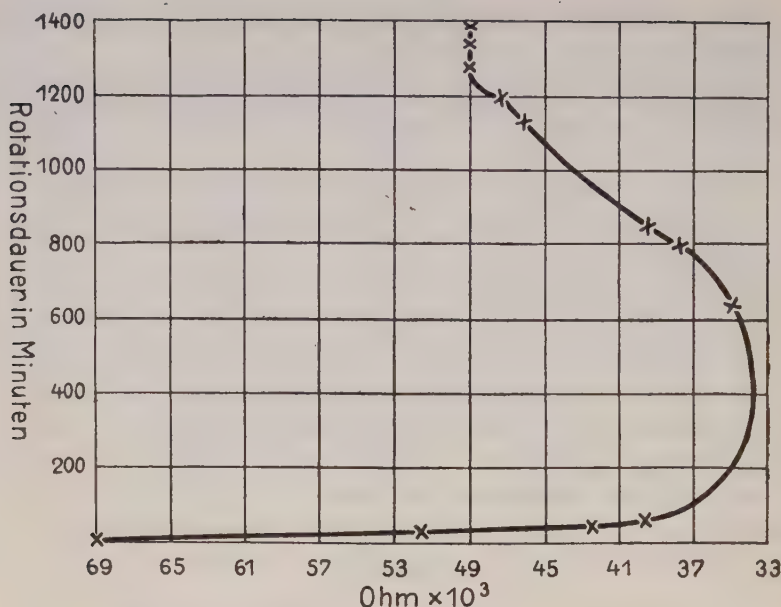
Die Messung wurde noch am Tage der Fällung vorgenommen.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
5 Std.	1.230×10^{-6}	2.922×10^{-6}	1.692×10^{-6}	3.60×10^{-6}

d. Bleisulfid, gefällt aus Bleiacetatlösung durch Schwefelwasserstoff.

Da sich beim Versuche c bei fortgesetztem Schütteln eine immer weiter abnehmende Leitfähigkeit zeigte, wurde noch eine zweite Versuchsreihe angestellt. Die folgende Tabelle (vergl. die Figur) zeigt, daß anfangs der Widerstand rasch bis zu einem Minimum sinkt, um dann nach einer Zeit annähernder Constanz wieder zu steigen, bis er einen konstanten Endwert annimmt. Dieser Endwert entspricht der Löslichkeit des Bleiglanzes. Das gefällte amorphe Bleisulfid besitzt demnach große Neigung in den kristallisierten Zustand überzugehen.

Rotationsdauer in Minuten	Widerstand in Ohm	Leitfähigkeit
0	69000	1.355×10^{-6}
20	51300	
45	42470	
60	39285	
655	34790	
810	37700	
850	39285	
1165	46350	
1195	47130	
1280	48930	
1340	48940	
1385	48930	1.910×10^{-6}



Umwandlung des amorphen Bleisulfids in Bleiglanz.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
1385 Min.	1.355×10^{-6}	1.910×10^{-6}	0.555×10^{-6}	1.18×10^{-6}

Der erhaltene Löslichkeitswert ist also fast genau der des Bleiglanzes.

Nach der graphischen Interpolation liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei etwa 33700 Ohm, was einer Concentration von 3.52×10^{-6} Molen im Liter entsprechen würde. Beim Versuch c war für das amorphe Bleisulfid eine Löslichkeit von 3.60×10^{-6} Molen i. Liter erhalten.

Der durch die Versuche a, b und d erhaltene Löslichkeitswert für Bleiglanz stimmt nicht im geringsten mit der Angabe von J. Bernfeld¹⁾, der die Aequivalentconcentration von Bleisulfid in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumsulfidlösung zu $2,9 \times 10^{-6}$ bestimmte.

2. Quecksilbersulfid.

Die Beweglichkeit für das Quecksilber-Jon wurde gleich der des Cadmium-Jons gesetzt, für die F. Kohlrausch²⁾ als wahrscheinliche Zahl 47.4 angiebt.

1) Bernfeld, Z. S. f. phys. Chem. **25**. 1898. 46.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **64**. 1898. 454.

Zur Untersuchung kam nur schwarzes Quecksilbersulfid, das aus Mercuronitratlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt war.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
20 Min.	1.200×10^{-6}	1.224×10^{-6}	0.024×10^{-6}	0.054×10^{-6}

3. Silbersulfid.

Als Beweglichkeit für das Silber-Ion wurde 54.5 angenommen.

a. Silbersulfid, gefällt aus Silbernitratlösung durch Schwefelwasserstoff.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
30 Min.	1.142×10^{-6}	1.394×10^{-6}	0.252×10^{-6}	0.55×10^{-6}

Das Silbersulfid zeichnet sich dadurch aus, daß es sich sehr rasch auswaschen läßt und schon nach kurzer Rotationsdauer einen ausgezeichneten Endwert liefert. Mehrere Controllversuche führten sämtlich genau zu dem oben gegebenen Werte.

b. Silberglanz von Freiberg in Sachsen.

	I	II	Theoretisch
Analysen: Ag.	86.74 %	86.78 %	Ag. 87.07 %
S	12.72 %	12.78 %	S 12.93 %
	<u>99.46 %</u>	<u>99.56 %</u>	<u>100.00 %</u>

Der Silberglanz ließ sich nicht zu Pulver zerkleinern, da Feilen und dergl. nicht angewandt werden durften. Er wurde in einer Achatreibschale zu kleinen Blättchen geschlagen, die nach gutem Auswaschen in das Leitfähigkeitsgefäß gefüllt wurden.

Der Bestimmung der Löslichkeit des Silberglanzes stellten sich unerwartete Schwierigkeiten entgegen, die durch folgende Beobachtungstabelle erläutert werden.

Rotationsdauer in Minuten	Widerstand in Ohm	Leitfähigkeit
0	73800	1.267×10^{-6}
210	72750	
330	70680	1.323×10^{-6}
540	74910	
1740	76380	1.224×10^{-6}

Die Leitfähigkeit nimmt zunächst ab, um dann auf einen höheren Wert als den Anfangswert zu steigen. Das Leitfähigkeitswasser hat also durch die Zufügung des Silberglanzes eine Reinigung erfahren.

Vielleicht liegt hier eine Wirkung der Porosität des Silberglanzes vor, auf die ich in einer früheren Arbeit¹⁾ hinwies. Das poröse Silbersulfid befreit das Wasser von den gelösten Gasen, die es in sich aufnimmt. Der Vorgang erinnert sehr an die gleiche Wirkung des Platins.

Auf die Bestimmung der Löslichkeit des Silberglanzes habe ich danach verzichtet; wahrscheinlich wird der Wert identisch sein mit dem des gefällten Silbersulfids, das einen durchaus kristallinen Eindruck macht.

4. Sulfide des Kupfers.

Als Beweglichkeit wurde für das Kupfer-Jon 49 angenommen.

a. Kupfersulfid, aus heißer neutraler Kupfersulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die über dem Niederschlag stehende colloidale Lösung wurde abgegossen. Der Niederschlag setzte sich vorzüglich ab.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
24 Std.	1.140×10^{-6}	2.703×10^{-6}	1.563×10^{-6}	3.51×10^{-6}

Der Wert für die Löslichkeit des Kupfersulfids ist nicht ganz sicher, da ein scharfer Endwert nicht erhalten wurde.

b. Kupfersulfür.

Das Kupfersulfür wurde dargestellt, indem gefälltes Kupfersulfid mit einem Zusatz von Schwefel zweimal im Rose-Tiegel im Wasserstoffstrom geglüht wurde.

	I		II		Theoretisch
	Analysen:		Cu 80.10 %		Cu 79.88 %
	S 19.86 %		S 19.88 %		S 20.12 %
	<u>99.93 %</u>		<u>99.98 %</u>		<u>100.00 %</u>
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter	
48 Std.	1.368×10^{-6}	3.055×10^{-6}	1.687×10^{-6}	3.10×10^{-6}	

Zur Berechnung der Concentration wurde angenommen, daß die Hydrolyse nach der Formel verläuft: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuOH} + \text{H}_2\text{S}$.

1) O. Weigel, N. J. f. Min. Beil. Bd. XXI. 325. 1906.

5 Kadmiumsulfid.

Als Beweglichkeit des Kadmium-Jons wurde 47.4 angenommen¹⁾.

a. Greenockit, dargestellt durch Sublimation von gefälltem Kadmiumsulfid in reinem Stickstoff bei heller Weißglut. Gut ausgebildete, schwach gelbliche trigonale Kristalle.

Analyse:		Theoretisch.		
Cd 77.55 %		Cd. 77.81 %		
S 22.34 %		S 22.19 %		
<hr/>		<hr/>		
99.89 %		100.00 %		
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
40 Std.	1.112×10^{-6}	5.092×10^{-6}	3.980×10^{-6}	8.84×10^{-6}

b. Kadmiumsulfid, gefällt aus Kadmiumsulfatlösung durch Schwefelammonium. Zwei Tage nach der Fällung wurde der Niederschlag untersucht.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
20 Std.	1.206×10^{-6}	5.194×10^{-6}	3.988×10^{-6}	8.86×10^{-6}

Das gefällte Kadmiumsulfid und der Greenockit geben denselben Löslichkeitswert. Das Kadmiumsulfid wird demnach entweder als Greenockit gefällt oder ist im Verlaufe von zwei Tagen kristallin geworden.

6. Zinksulfid.

Als Beweglichkeit wurde für das Zink-Jon 47 angenommen.

a. Zinkblende von Santander.

Analysen:		I	II	Theoretisch.
Zn 66.42 %		Zn 66.37 %	Zn 66.45 %	Zn 66.45 %
S 32.63 "		S 32.54 "	S 32.58 "	S 32.58 "
SiO ₂ 0.32 "		SiO ₂ 0.10 "	Rest 0.97 "	Rest 0.97 "
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ 0.65 "		Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ 1.01 "		
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
100.02 %		100.02 %	100.00 %	100.00 %
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
5 Std.	1.212×10^{-6}	4.148×10^{-6}	2.936×10^{-6}	6.65×10^{-6}

b. Zinkblende, dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinkchloriddämpfe bei schwacher Rotglut.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 64. 1898. 454.

Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle waren der äußeren Form nach größtenteils als Wurtzit auszusprechen, einige Krystalle wiesen dagegen reguläre Formen auf.

Wahrscheinlich haben sich bei der Abkühlung die hexagonalen Wurtzite infolge der vorhandenen Keime der stabilen regulären Modifikation in Zinkblende umgewandelt. Auch das undurchsichtige Aussehen der Krystalle an manchen Stellen deutete darauf hin. Doch würde dies Verhalten mit der bisherigen Auffassung, daß das System Zinkblende-Wurtzit ein monotropes sei, im Widerspruch stehen.

Analysen:		I	II	Theoretisch.
	Zn	63.83 %	Zn 63.42 %	Zn 63.68 %
	S	31.23 „	S 31.32 „	S 31.22 „
	Rest Wasser		Rest Wasser	Wasser 5.1 „
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
7 Std.	1.360×10^{-6}	4.290×10^{-6}	2.930×10^{-6}	6.63×10^{-6}

c. Wurtzit, dargestellt durch Erhitzen von gefällttem Zinksulfid in reinem Stickstoff auf 1700° — 1800° . Schöne klare hexagonale Krystalle.

Analysen		I	II	Theoretisch.
	Zn	66.99 %	Zn 66.87 %	Zn 67.10 %
	S	32.76 „	S 32.74 „	S 32.90 „
		99.75 %	99.61 %	100.00 %
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
20 Std.	1.45×10^{-6}	14.21×10^{-6}	12.76×10^{-6}	28.82×10^{-6}

d. Zinksulfid, gefällt aus Zinksulfatlösung durch Schwefelammonium. Die Messung wurde am Tage nach der Fällung vorgenommen.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
12 Std.	1.368×10^{-6}	32.60×10^{-6}	31.23×10^{-6}	70.6×10^{-6}

Gefälltes Zinksulfid geht bei längerem Stehen in kristallisiertes Zinksulfid über, das die Löslichkeit der Zinkblende zeigt. Gefälltes Zinksulfid, das zwei Monate unter Wasser gestanden hatte, besaß eine Löslichkeit von 6.4×10^{-6} Mol. i. Liter. Infolge einer mangelhaften Wasserbestimmung mußte die zweite Stelle nach dem Komma unbestimmt bleiben.

7. Nickelsulfid.

Die Beweglichkeiten der Ionen des Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts sind bislang nicht festgestellt. Angenäherte Werte wurden für sie auf folgende Weise erhalten. Ein Vergleich der Werte Λ für verschiedene Concentrationen bei Nickel-, Kobalt- und Kupfernitrat erlaubt die Annahme, daß die Beweglichkeit des Nickel-Ions um etwa zwei Einheiten, die des Kobalt-Ions um etwa vier Einheiten hinter der Beweglichkeit des Kupfer-Ions zurücksteht. Die Tabelle ist dem Buche „Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte“ entnommen, die Messungen stammen von Loeb und Nernst.

für $\frac{1}{m} =$	Λ			
	128	256	512	1024
$\frac{1}{2} \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	110.8	115.8	118.1	120.8
$\frac{1}{2} \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	108.9	112.8	115.9	118.6
$\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	116.1	119.2	120.4	122.5

Aus den Werten Λ für Mangan-, Eisen- und Zinksulfat ergibt sich, dass die Beweglichkeit des Mangan-Ions etwa gleich der des Kobalt-Ions, die des Eisens gleich der des Zinks zu setzen ist. Die in folgender Tabelle mitgeteilten Werte für Zinksulfat sind von Kohlrausch, die für Eisen- und Mangansulfat von von Klein gemessen. Auch diese Zahlen sind den Tabellen von Kohlrausch und Holborn entnommen; die Zahlen für Eisen- und Mangansulfat sind durch Interpolation auf dieselbe Concentration umgerechnet, für welche das Leitvermögen des Zinksulfats angegeben ist.

für $m =$	Λ			
	0.65	1.37	2.17	3.05
$\frac{1}{2} \text{FeSO}_4$	29.3	23.75	18.8	15.18
$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	29.3	23.42	19.13	15.33
$\frac{1}{2} \text{MnSO}_4$	27.92	22.21	17.72	14.13

Für die Berechnung der Löslichkeit wurden folgende Ionenbeweglichkeiten angenommen: $\frac{1}{2} \text{Fe} = \frac{1}{2} \text{Ni} = 47$, $\frac{1}{2} \text{Co} = \frac{1}{2} \text{Mn} = 45$.

a. Millerit, dargestellt durch Schmelzen von gefälltem Nickelsulfid in reinem Stickstoff bei 1800°. Feinkörnige kristalline silberweiße Masse.

Analysen:	I	II	Theoretisch.
Ni	64.32 %	Ni 64.27 %	Ni 64.29 %
S	35.11 "	S 35.11 "	S 35.11 "
Al ₂ O ₃	0.31 "	Al ₂ O ₃ 0.49 "	Al ₂ O ₃ 0.40 "
	<u>99.74 %</u>	<u>99.87 %</u>	<u>100.00 %</u>

Der Thonerdegehalt stammt aus dem Porzellanrohr, in dem das Sulfid geschmolzen wurde, da bei 1800° das Porzellan zu fließen beginnt.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
80 Std.	1.349×10^{-6}	8.550×10^{-6}	7.201×10^{-6}	16.29×10^{-6}

b. Nickelsulfid, gefällt aus Nickelnitratlösung durch Schwefelammonium. Da sich das Sulfid beim Stehen unter Wasser fortgesetzt oxydierte, wurde während der Zeit des Auswaschens reiner Wasserstoff durch das Leitfähigkeitswasser geleitet.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
13 Std.	1.078×10^{-6}	18.70×10^{-6}	17.62×10^{-6}	39.87×10^{-6}

8. Kobaltsulfid, aus neutraler Kobaltsulfatlösung durch Schwefelammonium gefällt.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
10 Std.	1.404×10^{-6}	19.64×10^{-6}	18.23×10^{-6}	41.62×10^{-6}

9. Sulfide des Eisens.

a. Magnetkies, dargestellt durch Schmelzen von gefälltem Eisensulfür in reinem Stickstoff bei Weißglut. Schwach gelbliche kristalline Masse mit hohem Metallglanz.

Analysen:	I	II	Theoretisch.
Fe	63.43 %	Fe 63.47 %	Fe 63.55 %
S	36.58 "	S 36.60 "	S 36.45 "
	<u>100.01 %</u>	<u>100.07 %</u>	<u>100.00 %</u>

Aus den Analysen ergibt sich das Verhältnis Fe:S = 2.034:2.045. Demnach enthält auch der künstliche Magnetkies mehr Schwefel als der Verbindung FeS entspricht. Die Bestimmung der Löslichkeit des Magnetkieses machte unter allen Sulfiden die größten Schwierigkeiten. Verschiedene Male wurden Versuche

aufgegeben, weil sich nach tagelangem Schütteln keine Leitfähigkeitszunahme zeigte. Erst ein sehr ausgedehnter Dauerversuch lehrte, daß der Magnetkies eine bedeutende Löslichkeit besitzt, aber eine außerordentlich kleine Lösungsgeschwindigkeit.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
77 Tage.	1.028×10^{-6}	24.72×10^{-6}	23.69×10^{-6}	53.60×10^{-6}

b. Eisensulfür, gefällt aus Ferrosulfatlösung durch Schwefelammonium. Das Auswaschen des Niederschlags erfolgte in Wasserstoffatmosphäre.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
4 Std.	1.260×10^{-6}	32.24×10^{-6}	30.98×10^{-6}	70.1×10^{-6}

Der Löslichkeitswert des gefällten Eisensulfürs ist etwas unsicher, da keine vollständige Constanz der Leitfähigkeit sich erreichen ließ.

c. Pyrit von Freiberg in Sachsen.

Zur Berechnung der Concentration aus der Leitfähigkeit wurde angenommen, daß die Hydrolyse des Sulfids nach der Formel verläuft: $\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$. Der hierbei entstehende Schwefel wird vermutlich mit dem Schwefelwasserstoff ein Polysulfid bilden.

	I	II	Theoretisch.
Analysen:	Fe 46.60 %	Fe 46.58 %	Fe 46.62 %
	S 53.34 %	S 53.35 %	S 53.38 %
	<u>99.94 %</u>	<u>99.93 %</u>	<u>100.00 %</u>

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Zunahme	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
24 Std.	1.205×10^{-6}	19.28×10^{-6}	18.07×10^{-6}	40.89×10^{-6}

d. Pyrit, künstlich.

Dieser Pyrit wurde dargestellt nach einer von Glatzel¹⁾ angegebenen Methode. Es wurden 25 g P_2S_5 mit 50 g wasserfreiem FeCl_3 zwei Stunden in einer Retorte auf dem Sandbade erhitzt, wobei PSCl_3 in die Vorlage überdestillierte. Auf dem Drahtnetz wurde die Retorte noch eine weitere Stunde mit einem kräftigen Brenner erhitzt. Die Retorte war in ihrem unteren Teile mit einer grauweißen Masse erfüllt, die von einer schwärzlichen Schicht bedeckt war. Die graue Masse und vor allem ihr oberer Teil

1) Glatzel, Z. S. f. anorg. Chem. 4. 1893. 198.

war erfüllt von schwebend ausgebildeten Pyritkriställchen, die Hexaeder- und Pentagondodekaederflächen zeigten. Die graue Masse wurde zerrieben und so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Eisenreaction mehr gab.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
16 Std.	1.433×10^{-6}	19.48×10^{-6}	18.05×10^{-6}	40.84×10^{-6}

10. Mangansulfür.

a. Grünes Mangansulfür.

Es wurde erhalten, indem eine mäßig verdünnte Mangansulfatlösung in der Siedehitze mit einem großen Ueberschuß von Ammoniumpolysulfid schnell versetzt wurde. Der grüne Niederschlag wurde mit Wasserdampf ausgewaschen und im Schwefelwasserstoffstrom bei 180° getrocknet.

Analyse:			Theoretisch.	
Mn	62.87 %		Mn	63.17 %
S	36.65 %		S	36.83 %
	<u>99.55 %</u>			<u>100.00 %</u>
Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
25 Min.	1.230×10^{-6}	24.61×10^{-6}	23.38×10^{-6}	54.50×10^{-6}

b. Fleischfarbenes Mangansulfür, aus Mangansulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Einen Tag nach der Fällung wurde der Niederschlag untersucht.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
90 Min.	1.261×10^{-6}	32.60×10^{-6}	31.34×10^{-6}	71.60×10^{-6}

11. Sulfide des Zinns.

Als Beweglichkeit des Sn-Jons wurde 61.5 angenommen.

a. Zinnsulfür.

Das Sulfür wurde durch Entschwefeln des gefällten Sulfids in reinem Stickstoff bei 1000° dargestellt. Es bildet eine schwarze metallglänzende Masse aus großen Krystallblättern.

Analysen:	I	II	Theoretisch.
	Sn 79.26 %	Sn 79.04 %	Sn 78.20 %
	S 20.20 %	S 20.00 %	S 21.15 %
	Rückstand 0.53 %	Rückstand 0.75 %	Rückstand 0.65 %
	<u>99.99 %</u>	<u>99.79 %</u>	<u>100.00 %</u>

Das krystallisierte SnS enthält also freies Sn, wie der künstliche Bleiglanz freies Pb. Infolge seiner unendlich kleinen Lös-

lichkeit kann das metallische Zinn auf den erhaltenen Löslichkeitswert keinen nennenswerten Einfluß gehabt haben. Der Rückstand bestand aus Porzellanstückchen, die von dem Rohre stammten, in dem das Sulfid geschmolzen wurde.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
7 Std.	1.050×10^{-6}	1.118×10^{-6}	0.068×10^{-6}	0.14×10^{-6}

b. Zinnsulfid, Musivgold, Praeparat von Schuchardt, aus dem auch das Sulfür hergestellt wurde.

Zur Berechnung der Concentration aus der Leitfähigkeit wurde angenommen, daß die Hydrolyse des Sulfids nach derselben Formel verläuft wie die des Pyrits.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
24 Std.	1.206×10^{-6}	1.738×10^{-6}	0.532×10^{-6}	1.13×10^{-6}

12. **Arsentrisulfid**, aus arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Vier Tage nach der Fällung wurde der Niederschlag untersucht.

Zur Löslichkeitsbestimmung der Sulfide des Arsens, Antimons und Wismuths aus der Leitfähigkeit mußte ein besonderer Weg eingeschlagen werden, da bei diesen drei Stoffen für die Beweglichkeit des Kations in der Litteratur kein Anhaltspunkt gegeben ist.

Aus der Löslichkeitsbestimmung des Arsentrisulfids durch Herrn Biltz¹⁾ auf ultramikroskopischem Wege und meiner Leitfähigkeitsmessung wurde die Beweglichkeit des Arsen-Jons berechnet und für das Antimon und Wismuth derselbe Wert angenommen. Vor allem für das Wismuth wird die Annäherung an den richtigen Wert nur eine sehr grobe sein.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration
10 Std.	1.200×10^{-6}	4.463×10^{-6}	3.263×10^{-6}	—

Herr Biltz fand für den Gehalt der gesättigten Arsensulfidlösung 2.1×10^{-6} Mole im Liter. Nimmt man an, daß das gelöste Sulfid nach der Formel hydrolytisch gespalten ist: $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$, so folgt aus dem Leitfähigkeitswert für das Arsen-Jon die Beweglichkeit $\text{As}/3 = 85$.

13. **Antimontrisulfid**, aus Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. 3 Tage nach der Fällung wurde der Niederschlag untersucht.

1) W. Biltz, die Mitteilung erscheint demnächst in der Z. S. f. phys. Chem.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
11 Std.	1.224×10^{-6}	9.23×10^{-6}	8.006×10^{-6}	5.2×10^{-6}

14. **Wismuthsulfid**, aus colloidalen Wismuthhydroxydlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die colloidale Lösung war nach der Vorschrift von Biltz hergestellt¹⁾.

Rotationsdauer	Leitfähigkeit des Wassers	Leitfähigkeit Endwert	Zunahme	Concentration in Mol. i. Liter
11 Std.	1.480×10^{-6}	2.017×10^{-6}	0.537×10^{-6}	0.35×10^{-6}

C. Ueber Beziehungen zwischen der Löslichkeit und anderen Eigenschaften der Sulfide.

Werden die kristallisierten und die amorphen Sulfide in Reihen nach ihrer Löslichkeit geordnet, so erhält man folgende zwei Tabellen.

Löslichkeitstabelle der kristallisierten Sulfide.

Substanz	Löslichkeit in Mol. i. Liter	Substanz	Löslichkeit in Mol. i. Liter
MnS, grün	54.50×10^{-6}	Cu ₂ S, regulär	3.10×10^{-6}
FeS, Magnetkies	53.60×10^{-6}	PbS, Bleiglanz	1.20×10^{-6}
FeS ₂ , Pyrit	40.85×10^{-6}	SnS ₂ , Musivgold	1.13×10^{-6}
ZnS, Wurtzit	28.82×10^{-6}	Ag ₂ S, (Silberglanz?)	0.55×10^{-6}
NiS, Millerit	16.29×10^{-6}	SnS, kristallisiert	0.14×10^{-6}
CdS, Greenockit	8.85×10^{-6}		
ZnS, Zinkblende	6.64×10^{-6}		

1) W. Biltz, Ber. d. D. chem. Ges. 35. 1902. 4431.

Löslichkeitstabelle der gefällten Sulfide.

Substanz	Löslichkeit in Mol. i. Liter	Substanz	Löslichkeit in Mol. i. Liter
MnS	71.60×10^{-6}	PbS	3.6×10^{-6}
ZnS	70.60×10^{-6}	CuS	3.51×10^{-6}
FeS	70.1×10^{-6}	As ₂ S ₃	2.1×10^{-6} *)
CoS	41.62×10^{-6}	Ag ₂ S	0.55×10^{-6}
NiS	39.87×10^{-6}	Bi ₂ S ₃	0.35×10^{-6}
CdS	8.85×10^{-6}	HgS	0.054×10^{-6}
Sb ₂ S ₃	5.2×10^{-6}		

*) Der Wert 2.1×10^{-6} für As₂S₃ ist durch Herrn W. Biltz ultramikroskopisch gemessen.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die gefundenen Löslichkeitswerte der Regel entsprechen, daß die labile Modifikation löslicher als die stabile ist. Das amorphe gefällte Zinksulfid übertrifft an Löslichkeit den Wurtzit, dieser wieder die stabile Zinkblende. Bemerkenswert ist, daß die Zinkblende und der Greenockit, die in der Natur so häufig als isomorphe Mischung auftreten, nahezu gleiche Löslichkeiten zeigen; die gefällten Sulfide des Zinks und Cadmiums besitzen Löslichkeiten, die sich wie 8:1 verhalten.

Weitere Folgerungen, die sich aus der Reihe der kristallisierten Sulfide ziehen lassen, sollen erst im nächsten Teil der Arbeit mitgeteilt werden, wenn das Verhalten dieser Sulfide noch eingehender studiert ist.

Von Bodländer¹⁾ ist eine Beziehung zwischen der Löslichkeit und der Bildungswärme von Elektrolyten entwickelt worden. Die von ihm aufgestellte Formel lautet:

$$E_s = E_A + E_k - 0.058 (0.087) \lg p,$$

in der E_s der Bildungswärme Q des Sulfids geteilt durch 230 gleichzusetzen ist, E_A die Haftintensität des Anions, E_k die des Kations und p die Löslichkeit des betreffenden Elektrolyten darstellt. Sind Anion und Kation zweiwertig, so ist der Faktor des

1) Bodländer, Z. S. f. phys. Chem. 27. 1898. 35.

$\lg p = 0.058$; ist die Wertigkeit des einen Ions $= 2$, die des andern $= 1$, so ist der Faktor gleich 0.087 zu setzen.

Da die Haftintensität E_A für die Sulfide unbekannt ist, kann p nicht berechnet werden. Dagegen kann aus der Löslichkeit irgend eines Sulfids E_A abgeleitet, und dann mit Hilfe dieses E_A die Löslichkeit jedes andern Sulfids, dessen E_s und E_k bekannt ist, berechnet werden.

Die folgende Tabelle giebt die Werte E_A , die mit Hilfe der in Kapitel B bestimmten Löslichkeiten einiger gefällter Sulfide berechnet sind.

	p	E	E_k	E_A
$\frac{1}{2} \text{ Mn S}$	143.2×10^{-6}	0.965	1.06	- 0.32
$\frac{1}{2} \text{ Tl}_2 \text{ S}^*$	0.86×10^{-6}	0.43	0.30	- 0.14
$\frac{1}{2} \text{ Zn S}$	141.2×10^{-6}	0.86	0.74	- 0.10
$\frac{1}{2} \text{ Fe S}$	140.2 „	0.52	0.33	- 0.03
$\frac{1}{2} \text{ Ni S}$	79.74 „	0.38	0.22	- 0.08
$\frac{1}{2} \text{ Cd S}$	17.7 „	0.7	0.38	+ 0.04
$\frac{1}{2} \text{ Pb S}$	7.2 „	0.4	0.17	- 0.07
$\frac{1}{2} \text{ Cu}_2 \text{ S}$	6.2 „	0.4	- 0.34	+ 0.29
$\frac{1}{2} \text{ Ag}_2 \text{ S}$	1.10 „	0.07	- 0.78	+ 0.33
$\frac{1}{2} \text{ Hg S}$	0.107 „	0.1	- 0.79	+ 0.49

* Der Wert p für das Thallosulfid ist durch W. Böttger¹⁾ bestimmt worden.

Wie die Tabelle zeigt, erhält man bei den verschiedenen Sulfiden sehr verschiedene Werte E_A , die sogar durch Null hindurchgehend ihr Vorzeichen wechseln.

Diese Abweichungen können nicht aus der Ungenauigkeit der Löslichkeitsbestimmungen herrühren, da bedeutende Schwankungen von p , das mit seinem Logarithmus in die Bodländersche Formel tritt, nur eine geringe Änderung des E_A -Wertes zur Folge haben. Angenommen, der Wert p des Silbersulfids sei 1.50×10^{-6} statt 1.10×10^{-6} , dann erhält man für E_A den Wert + 0.34 statt + 0.33.

In den Zahlen E_A tritt ein deutlicher Gang hervor, der nur

1) W. Böttger, Z. S. f. phys. Chem. 46. 1903. 571.

in der Mitte der Reihe durch Unregelmäßigkeiten gestört wird. Versuche näher in die Ursachen dieser Veränderlichkeit einzudringen, wurden nicht gemacht; vielleicht ist die Erscheinung auf die Berechnung von E_s aus der Wärmetönung zurückzuführen, die eine periodische Funktion des Atomgewichts ist.

Infolge dieser von einander abweichenden E_A -Werte führt auch die Berechnung der Löslichkeit eines Sulfids aus der eines andern zu keinem befriedigenden Ergebnisse, vor allem, wenn die Sulfide in der oben gegebenen Reihe weit von einander entfernt stehen. Trotzdem seien hier einige Berechnungsversuche mitgeteilt, weil aus ihnen hervorgeht, wie fehlerhaft die Löslichkeitsbestimmungen sein müßten, falls ein constantes E_A vorläge.

Als Ausgangspunkt der Berechnung wurde das Thallosulfid gewählt, weil seine Löslichkeit durch zwei von einander unabhängige Bestimmungen sicher feststeht (vergl. S. 21). Unter der Annahme, daß ein constantes $E_A = -0.14$ vorläge, wurden folgende Löslichkeiten nach der Bodländerschen Formel berechnet.

	p berechnet	p gefunden
$\frac{1}{2}$ Mn S	1.68×10^{-1}	1.43×10^{-4}
$\frac{1}{2}$ Fe S	1.1×10^{-6}	1.40×10^{-4}
$\frac{1}{2}$ Zn S	3.28×10^{-4}	1.41×10^{-4}
$\frac{1}{2}$ Cd S	1.17×10^{-8}	1.77×10^{-5}
$\frac{1}{2}$ Pb S	4.17×10^{-7}	7.2×10^{-6}
$\frac{1}{2}$ Ag ₂ S	4.18×10^{-13}	1.10×10^{-6}
$\frac{1}{2}$ Hg S	1.74×10^{-18}	0.107×10^{-6}

Bodländer hat schon die Sulfide in einer Reihe nach ihrer Löslichkeit angeordnet, die der Differenz $E_k - E_s$ proportional ist. Er hat auch darauf hingewiesen, daß diese Reihe in Uebereinstimmung steht mit den Erfahrungen der Analyse. Diese Tatsache soll hier an der Hand der nunmehr bestimmten Löslichkeiten nochmals erläutert werden, da erst durch die absoluten Werte die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Sulfide klar hervortreten.

Die Sulfide vom Mangan bis zum Kobalt werden aus mineral-saurer Lösung infolge ihrer hohen Löslichkeit durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Unter ihnen ist das Mangansulfid das löslichste, denn schon durch Essigsäure wird es zersetzt. Dann folgen Eisensulfür und Zinksulfid, von denen das erstere das lös-

lichere ist, da es aus neutraler Lösung nicht fällt, während beim Zink eine wenn auch nicht vollkommene Fällung eintritt. In der Tabelle steht das Zinksulfid vor dem Eisensulfür. Vermutlich ist der Löslichkeitswert des letzteren etwas zu niedrig. Den Schluß machen Nickel und Kobalt, deren Sulfide aus Lösungen mit nur wenig Wasserstoffionen durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden, einmal gefällt aber in Säuren unlöslich sind.

Es folgt die Reihe der aus mineralsaurer Lösung fallenden Sulfide. Hier steht das Cadmiumsulfid an erster Stelle; schon aus ziemlich stark saurer Lösung wird es durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dann folgen die drei Sulfide des Bleies, Kupfers und Silbers, die so schwer löslich sind, daß sie aus nicht allzu complexen Verbindungen ihrer Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. Alle drei sind in heißer Salpetersäure löslich. Die geringste Löslichkeit zeigt das Quecksilbersulfid, das nur durch Königswasser oxydiert wird.

Unter den drei Sulfiden des Arsens, Antimons und Wismuths ist das Antimonsulfid am leichtesten löslich, da es von concentrirter Salzsäure zerlegt wird, während das Arsentrisulfid in kalter concentrirter Salzsäure praktisch unlöslich ist. Wismuthsulfid wird nur von heißer concentrirter Salzsäure angegriffen.

D. Prüfung der Berechnungsweise der Concentration aus der Leitfähigkeit.

Im Abschnitt B wurde die Löslichkeit der Sulfide aus der Leitfähigkeit mit Hilfe der Annahme berechnet, daß das gelöste Sulfid praktisch quantitativ hydrolysiert, das gebildete Hydroxyd quantitativ dissociiert, und die Leitfähigkeit des bei der Hydrolyse entstehenden Schwefelwasserstoffes gegenüber der Leitfähigkeit des Hydroxyds zu vernachlässigen ist. Ein solcher Verlauf des Lösungsprozesses ist bei den Sulfiden zu erwarten, deren Metalle stark basische Hydroxyde bilden wie das Thallium und Silber. Bei so schwachen Basen wie Manganhydroxyd ist eine quantitative Dissociation selbst bei den außerordentlich hohen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, nicht sehr wahrscheinlich. Daß gerade der geschilderte Vorgang bei der Lösung stattfindet, wurde nicht bewiesen, dagegen geht aus folgenden Angaben hervor, daß diese Berechnungsweise zu richtigen Resultaten führt.

1. Von W. Böttger¹⁾ wurde die Löslichkeit des Thalliosulfids

1) l. c.

bei 19.96° auf chemischem Wege zu 0.43×10^{-3} Molen im Liter bestimmt. Aus der von ihm gemessenen Leitfähigkeit $k = 216 \times 10^{-6}$ folgt nach meiner Berechnungsweise eine Löslichkeit von 0.433×10^{-3} Molen im Liter bei 19.96°. Die Uebereinstimmung ist also vollkommen.

Durch Herrn W. Biltz sind in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium die Löslichkeiten einer Reihe von Sulfiden auf ultramikroskopischem Wege festgestellt worden. Seiner besonderen Liebenswürdigkeit verdanke ich die hier mitgeteilten Zahlen. Eine Nebeneinanderstellung der so erhaltenen Werte mit den meinigen zeigt im wesentlichen genügende Uebereinstimmung; eine vollkommenere ist infolge experimenteller Verhältnisse¹⁾ nicht zu erwarten.

	W. Biltz	Weigel
Mn S	11×10^{-5}	7.2×10^{-5}
Cd S	6.6×10^{-6}	8.8×10^{-6}
Pb S	5.5×10^{-6}	3.6×10^{-6}
Ag ₂ S	0.8×10^{-6}	0.55×10^{-6}

2. Die von mir benutzte Berechnungsweise setzt noch die Kenntniß der Leitfähigkeit des Schwefelwasserstoffs voraus, sodaß Bestimmungen dieser Leitfähigkeit für verschiedene Concentrationen unerläßlich waren.

Das untersuchte Schwefelwasserstoffwasser wurde hergestellt, indem in Leitfähigkeitswasser reiner Schwefelwasserstoff zugleich mit reinem Wasserstoff eingeleitet wurde. Der Schwefelwasserstoff passierte zur Reinigung zwei Waschflaschen mit Wasser, zwei mit Kaliumsulfidlösung und zwei mit Leitfähigkeitswasser; der Wasserstoff durchströmte eine Waschflasche mit Wasser, eine mit Chromsäure, eine mit Silbernitrat und zwei mit Leitfähigkeitswasser.

Das so erhaltene Schwefelwasserstoffwasser wurde nach der Volhardschen Methode titriert. Durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser wurden verschieden concentrirte Lösungen hergestellt, die zur Controlle nochmals titriert wurden. Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte weichen nicht unwesentlich von ein-

1) vergl. W. Biltz, l. c.

ander ab, doch war die Genauigkeit der Bestimmungen für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend.

H ₂ S Conc. i. Mol. i. Liter	$\kappa \times 10^{-6}$	H ₂ S Conc. i. Mol. i. Liter	$\kappa \times 10^{-6}$
0.00026	0.74	0.0067	9.00
0.00047	1.39	0.0142	14.43
0.00085	1.78	0.0150	13.40
0.00117	3.00	0.0170	14.64
0.00142	3.20	0.0175	14.80
0.0025	4.75	0.020	19.30
0.0046	6.85	0.033	22.90

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von äquimolekularen Lösungen des Hydroxyds und des Schwefelwasserstoffs, wie sie bei der Hydrolyse eines Sulfids vom Typus MS entstehen, soll an dem Beispiel des Zinksulfids für die Concentrationen 0.00025 und 0.0025 Mol. i. Liter gezeigt werden.

Die Leitfähigkeit des Zinkhydroxyds ist berechnet aus den Ionenbeweglichkeiten, die den Tabellen von Kohlrausch und Holborn entnommen sind.

Concentration i. Mol. i. Liter	Leitfähigkeit	
	Zinkhydroxyd	Schwefelwasserstoff
0.00025	0.00011	0.0000007
0.0025	0.0010	0.0000048

Die Leitfähigkeit des Schwefelwasserstoffes beträgt im ersten Falle 0.6%, im zweiten 0.5% der Leitfähigkeit des Zinkhydroxyds. Da die ganze Berechnungsweise der Concentration aus der Leitfähigkeit eine solche Genauigkeit nicht beanspruchen kann, ist auf Anbringung einer Correction mit Hülfe der Leitfähigkeitstabelle für den Schwefelwasserstoff verzichtet worden.

**Tabellarische Zusammenstellung der bei 18° bestimmten
Löslichkeiten.**

Substanz	Rotations- dauer in Stunden	Löslichkeit in Mol. im Liter $\times 10^{-3}$
1. Bleiglanz von Freiberg	21	1.21
2. Bleiglanz, künstlich	20	1.21
3. Bleiglanz, durch Umw. v. gef. Pb S	23	1.18
4. Pb S, gefällt	5	3.60
5. Hg S, „	$\frac{1}{3}$	0.054
6. Ag ₂ S, „	$\frac{1}{2}$	0.552
7. Cu S, „	24	3.51
8. Cu ₂ S, regulär	48	3.10
9. Greenockit, künstlich	40	8.84
10. Cd S, gefällt	20	8.86
11. Zinkblende von San- tander	5	6.67
12. Zinkblende, künstlich	7	6.63
13. Wurtzit, künstlich	20	28.82
14. Zn S, gefällt	12	70.60
15. Millerit, künstlich	80	16.29
16. Ni S, gefällt	13	39.87
17. Co S, „	10	41.62
18. Magnetkies, künstlich	4620	53.6
19. Fe S, gefällt	4	70.1
20. Pyrit von Freiberg	24	40.89
21. Pyrit, künstlich	16	40.84
22. Mn S, grün	$\frac{1}{2}$	54.5
23. Mn S, fleischfarben	$1\frac{1}{2}$	71.6
24. Sn S, kristallisiert	7	0.14
25. Sn S ₂ , Musivgold	24	1.13
26. As ₂ S ₃ , gefällt	10	2.1
27. Sb ₂ S ₃ , „	11	5.2
28. Bi ₂ S ₃ , „	11	0.35

Ich kann diese Mitteilung nicht schließen, ohne Herrn Professor Dr. W. Biltz für die reichliche Bewilligung von Institutsmitteln zur Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Clausthal i. H.

Chemisches Laboratorium der Bergakademie, Juli 1906.

	DATE DUE		
GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 306 794 502

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4w

